

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-513170
(P2004-513170A)

(43) 公表日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.C1. ⁷		F 1	テーマコード (参考)
CO7D 487/04		CO7D 487/04	4 CO50
AO1N 43/90		AO1N 43/90	4 H006
CO7C 209/62		CO7C 209/62	4 H011
CO7C 211/03		CO7C 211/03	
// CO7B 53/00		CO7B 53/00	G
		審査請求 有 予備審査請求 有	(全 68 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2002-541098 (P2002-541098)	(71) 出願人	595123069 ビーエースエフ アクチエンゲゼルシャ フト
(86) (22) 出願日	平成13年11月9日 (2001.11.9)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月9日 (2003.5.9)	(74) 代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔
(86) 國際出願番号	PCT/EP2001/012977	(74) 代理人	100118773 弁理士 藤田 節
(87) 國際公開番号	WO2002/038565	(74) 代理人	100122389 弁理士 新井 栄一
(87) 國際公開日	平成14年5月16日 (2002.5.16)	(72) 発明者	トルモ イー ブラスコ, ヨールディ ドイツ連邦共和国 67117 リンバー ガーホフ, ムールヴェーク 47 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	100 56 101.2		
(32) 優先日	平成12年11月13日 (2000.11.13)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 7- (R) -アミノトリアゾロピリミジン類、それらの製造及び植物病原性真菌を防除するためのそれらの使用

(57) 【要約】

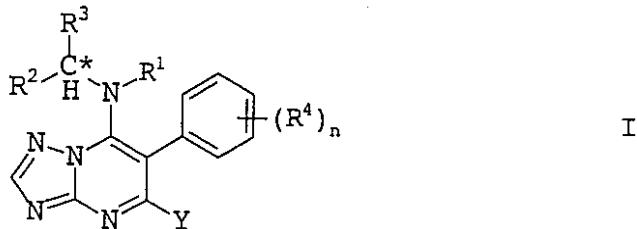
本発明は、式 I [式中、置換基及び添え字は以下に定義されている通りである： R¹ は水素又はメチルであり； R² はメチルであり； R³ は C₂ ~ C₁₀ - アルキル、 C₁ ~ C₄ - アルコキシメチル又は C₃ ~ C₁₀ - シクロアルキルであり； R⁴ はハロゲン、 C₁ ~ C₄ - アルキル、 C₁ ~ C₄ - ハロアルキル又は C₁ ~ C₄ - アルコキシであり； n は 1 ~ 5 の数であり； Y はハロゲン、シアノ、 C₁ ~ C₄ - アルキル又は C₁ ~ C₄ - アルコキシであり； * は (R) - 配置にあるキラル中心である] で表される 7- (R) -アミノトリアゾロピリミジン類に関する。さらに本発明は、前記化合物の製造方法、前記化合物を含有する薬剤及び有害真菌を防除するための前記化合物の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I :

【化 1】



10

[式中、置換基及び添え字は以下に定義されている通りである:]

R¹ は水素又はメチルであり；R² はメチルであり；R³ はC₂ ~ C₁₀ - アルキル、C₁ ~ C₄ - アルコキシメチル又はC₃ ~ C₁₀ - シクロアルキルであり；R⁴ はハロゲン、C₁ ~ C₄ - アルキル、C₁ ~ C₄ - ハロアルキル又はC₁ ~ C₄ - アルコキシであり；

n は1 ~ 5 の数であり；

Y はハロゲン、シアノ、C₁ ~ C₄ - アルキル又はC₁ ~ C₄ - アルコキシであり；

* は (R) - 配置にあるキラル中心である]

で表される7 - (R) - アミノトリアゾロピリミジン。

【請求項 2】

R¹ は水素であり； R³ はC₂ ~ C₁₀ - アルキル又はC₃ ~ C₁₀ - シクロアルキルであり； Y は塩素である、請求項 1 に記載の式 I の化合物。

【請求項 3】

R³ はt - ブチル又はイソプロピルである、請求項 2 に記載の式 I の化合物。

【請求項 4】

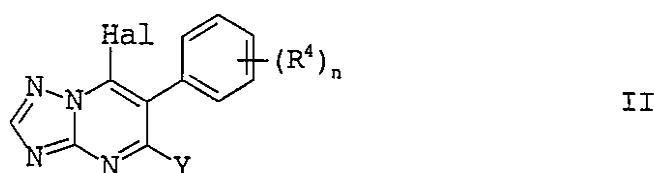
(R⁴)_n は、2, 6 - ジフルオロ、2 - クロロ - 6 - フルオロ、2, 6 - ジクロロ、2 - メチル - 4 - フルオロ、2 - メチル - 6 - フルオロ、2, 4, 6 - トリフルオロ、2, 6 - ジフルオロ - 4 - メチル、2, 6 - ジフルオロ - 4 - メトキシ又はペンタフルオロを意味する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の式 I の化合物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載された式 I の化合物の製造方法であって、

式 I I :

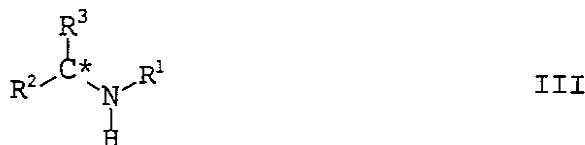
【化 2】



40

[式中、置換基 R⁴ 及び Y 並びに添え字 n は、請求項 1 で定義されている通りである] で表される7 - ハロトリアゾロピリミジンを式 I I I :

【化 3】



50

[式中、置換基 R¹、R² 及び R³ は請求項 1 で定義されている通りである] で表される (R) - 配置のアミンと反応させることを含んでなる前記方法。

【請求項 6】

(R) - 3,3 -ジメチルブタ - 2 - イルアミン又は (R) - 3 - メチルブタ - 2 - イルアミンを用いる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

式 I I I の (R) - 配置のアミンを、以下の工程：

(i) 加水分解酵素の存在下に、その酸成分のカルボニル炭素の近くにフッ素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有するエステルを用いて、式 I I I のラセミ体アミンをエナンチオ選択的にアシル化し；

(i i) (S) - アミン I I I とアシル化された (R) - アミン I I I の混合物を分離し；

(i i i) アシル化された (R) - アミン I I I をアミド切断に付すことにより製造する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

固体担体及び / 又は液体担体と、殺真菌剤として有効な量の請求項 1 に記載された式 I の少なくとも 1 種の化合物を含んでなる殺真菌剤組成物。

【請求項 9】

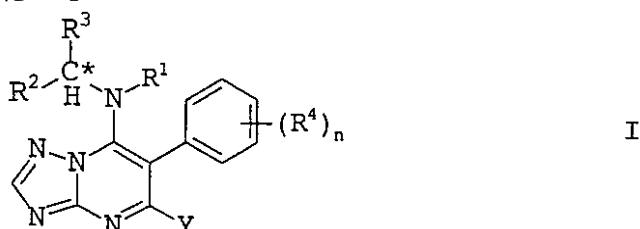
植物病原性真菌を防除する方法であって、真菌、又は真菌の攻撃を受けるおそれのある材料、植物、種子若しくは土壤を、殺真菌剤として有効な量の請求項 1 に記載されている式 I の少なくとも 1 種の化合物で処理することを含んでなる前記方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、式 I :

【化 4】



[式中、置換基及び添え字は以下に定義されている通りである：

R¹ は水素又はメチルであり；

R² はメチルであり；

R³ は C₂ ~ C₁₀ - アルキル、C₁ ~ C₄ - アルコキシメチル又は C₃ ~ C₁₀ - シクロアルキルであり；

R⁴ はハロゲン、C₁ ~ C₄ - アルキル、C₁ ~ C₄ - ハロアルキル又は C₁ ~ C₄ - アルコキシであり；

n は 1 ~ 5 の数であり；

Y はハロゲン、シアノ、C₁ ~ C₄ - アルキル又は C₁ ~ C₄ - アルコキシであり；

* は (R) - 配置にあるキラル中心である]

で表される 7 - (R) - アミノトリアゾロピリミジン類に関する。

【0002】

本発明は、さらに、式 I の化合物の製造方法、式 I の化合物を含有する植物病原性真菌を防除するための組成物、及び、植物病原性真菌を防除するための式 I の化合物の使用に関する。

【0003】

国際公開第 98 / 46607 号パンフレットには、ラセミ体 5 - クロロ - 7 - アミノ - 6 - (2,4,6 - トリフルオロフェニル) - 1,2,4 - トリアゾロ [1,5 - a] - ピ

10

20

30

40

50

リミジン類が開示されている。さらに、国際公開第98/46607号パンフレットの第7頁第1段落及び第2段落には、キラルアミン部分を有する化合物の場合、各化合物の(S)-エナンチオマーが個々のケースにおいて特に興味深い殺真菌特性を有するであろうということが極めて概説的に述べられている。

【0004】

国際公開第98/46608号パンフレットには、7-(フルオロアルキル)アミノ部分の-炭素原子がキラルでCF₃基を有するラセミ体5-ハロ-7-(フルオロアルキル)アミノ-6-フェニル-1,2,4-トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン類が開示されている。この刊行物では、各化合物の(S)-エナンチオマーが個々のケースにおいて特に興味深い殺真菌特性を有するであろうということが教示されている。

10

【0005】

本発明の目的は、改善された活性及び/又はより広い活性スペクトルを有する化合物を提供することである。

【0006】

驚くべきことに、本発明者らは、この目的が、ハロゲンを含まないアミノ基を7位に(R)-配置で有する化合物によって達成されることを見いだした。

【0007】

上記の意味は、個々の基についての集合的な用語である。全ての炭素鎖は、直鎖又は分枝鎖であることができる。ハロゲンを含む置換基は、好ましくは、1~5個の同一であるか又は異なるハロゲン原子を有する。

20

【0008】

上記式で与えられている記号の定義においては集合的な用語を用いており、それらは一般に以下の置換基を表す。

【0009】

ハロゲン：フッ素、塩素、臭素及びヨウ素；

【0010】

アルキル：1~4個、6個、8個又10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖の飽和炭化水素基、例えば、C₁~C₆-アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル及び1-エチル-2-メチルプロピル；

30

【0011】

アルコキシ：骨格構造に酸素原子(-O-)を介して結合した、(上記したような)1~4個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキル基；

40

【0012】

アルケニル：2~4個、6個、8個又は10個の炭素原子を有し、任意の位置に二重結合を有する、直鎖又は分枝鎖の不飽和炭化水素基、例えば、C₂~C₆-アルケニル、例えば、エテニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-メチルエテニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-1-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-メチル-1-ブテニル、2-メチル-1-ブテニル、3-メチル-1-ブテニル、1-メチル-2-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、1-メチル-3-ブテニル、2-メチル-3-ブテニル、3-メチル-3-ブテニル、1,1-ジメチル-2-ブテニル、1,2

50

- ジメチル - 1 - プロペニル、1, 2 - ジメチル - 2 - プロペニル、1 - エチル - 1 - プロペニル、1 - エチル - 2 - プロペニル、1 - ヘキセニル、2 - ヘキセニル、3 - ヘキセニル、4 - ヘキセニル、5 - ヘキセニル、1 - メチル - 1 - ペンテニル、2 - メチル - 1 - ペンテニル、3 - メチル - 1 - ペンテニル、4 - メチル - 1 - ペンテニル、1 - メチル - 2 - ペンテニル、2 - メチル - 2 - ペンテニル、3 - メチル - 2 - ペンテニル、4 - メチル - 2 - ペンテニル、1 - メチル - 3 - ペンテニル、2 - メチル - 3 - ペンテニル、3 - メチル - 3 - ペンテニル、4 - メチル - 3 - ペンテニル、1 - メチル - 4 - ペンテニル、2 - メチル - 4 - ペンテニル、3 - メチル - 4 - ペンテニル、4 - メチル - 4 - ペンテニル、1, 1 - ジメチル - 2 - プテニル、1, 1 - ジメチル - 3 - プテニル、1, 2 - ジメチル - 1 - プテニル、1, 2 - ジメチル - 2 - プテニル、1, 2 - ジメチル - 3 - プテニル、1, 3 - ジメチル - 1 - プテニル、1, 3 - ジメチル - 2 - プテニル、1, 3 - ジメチル - 3 - プテニル、2, 2 - ジメチル - 3 - プテニル、2, 3 - ジメチル - 1 - プテニル、2, 3 - ジメチル - 2 - プテニル、2, 3 - ジメチル - 3 - プテニル、3, 3 - ジメチル - 1 - プテニル、3, 3 - ジメチル - 2 - プテニル、1 - エチル - 1 - プテニル、1 - エチル - 2 - プテニル、1 - エチル - 3 - プテニル、2 - エチル - 1 - プテニル、2 - エチル - 2 - プテニル、2 - エチル - 3 - プテニル、1, 1, 2 - トリメチル - 2 - プロペニル、1 - エチル - 2 - メチル - 1 - プロペニル及び1 - エチル - 2 - メチル - 2 - プロペニル；

【0013】

アルキニル： 2 ~ 4 個、6 個、8 個又は10 個の炭素原子を有し、任意の位置に三重結合を有する、直鎖又は分枝鎖の炭化水素基、例えば、C₂ ~ C₆ - アルキニル、例えば、エチニル、1 - プロピニル、2 - プロピニル、1 - ブチニル、2 - ブチニル、3 - ブチニル、1 - メチル - 2 - プロピニル、1 - ペンチニル、2 - ペンチニル、3 - ペンチニル、4 - ペンチニル、1 - メチル - 2 - ブチニル、1 - メチル - 3 - ブチニル、2 - メチル - 3 - ブチニル、3 - メチル - 1 - ブチニル、1, 1 - ジメチル - 2 - プロピニル、1 - エチル - 2 - プロピニル、1 - ヘキシニル、2 - ヘキシニル、3 - ヘキシニル、4 - ヘキシニル、5 - ヘキシニル、1 - メチル - 2 - ペンチニル、1 - メチル - 3 - ペンチニル、1 - メチル - 4 - ペンチニル、2 - メチル - 3 - ペンチニル、2 - メチル - 4 - ペンチニル、3 - メチル - 1 - ペンチニル、3 - メチル - 4 - ペンチニル、4 - メチル - 1 - ペンチニル、4 - メチル - 2 - ペンチニル、1, 1 - ジメチル - 2 - ブチニル、1, 1 - ジメチル - 3 - ブチニル、1, 2 - ジメチル - 3 - ブチニル、2, 2 - ジメチル - 3 - ブチニル、3, 3 - ジメチル - 1 - ブチニル、1 - エチル - 2 - ブチニル、1 - エチル - 3 - ブチニル、1 - エチル - 2 - ブチニル、2 - エチル - 3 - ブチニル、1, 1, 2 - トリメチル - 2 - プロペニル、1 - エチル - 2 - メチル - 1 - プロペニル及び1 - エチル - 2 - メチル - 2 - プロピニル；

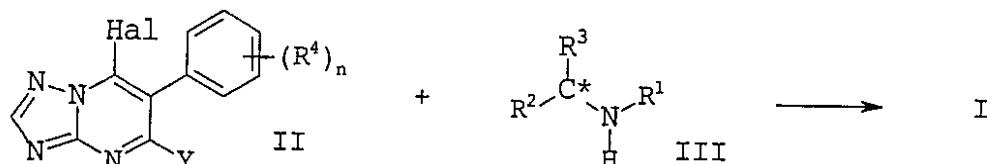
【0014】

シクロアルキル： 3 ~ 10 個の炭素環員を有する单環式飽和炭化水素基、例えば、C₃ ~ C₈ - シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル及びシクロオクチル。

【0015】

式 I の化合物は、好ましくは、式 I I [式中、置換基 R⁴ 及び Y 並びに添え字 n は請求項 1 で定義されている通りである] で表される 7 - ハロトリアゾロピリミジンを式 I I I で表される (R) - 配置のアミンと反応させることにより製造することができる。

【化5】



【0016】

式 I I の化合物と式 I I I の (R) - 配置のアミンとの反応は、例えば、不活性溶媒又は希釈剤、例えば、塩素化炭化水素（特に、ジクロロメタン若しくはトリクロロメタン）、

アセトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、芳香族炭化水素（特に、トルエン若しくはクロロベンゼン）又はエーテル（特に、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン若しくはジオキサン）等の中で行う。

【0017】

一般に、上記反応は、塩基（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、又は、特に、第三級アミン）を用いて行う。トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン又はジアザビシクロウンデセン等の第三級アミンが特に適していることが見いだされた。上記塩基は、一般に、等モル量で使用するか又は過剰に使用する。さらに、触媒量のクラウンエーテル（例えば、18-クラウン-6又は15-クラウン-5）を添加するのが有利であり得る。

10

【0018】

上記反応の反応温度は、一般に、0~100、好ましくは、10~35の範囲である。上記反応は、例えば、室温で実施することができる。

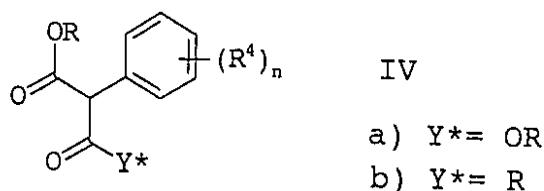
【0019】

本発明の化合物を単離精製するために、抽出、クロマトグラフィー又は再結晶等の慣用的方法を用いることができる。

【0020】

式Iの化合物を製造するのに必要な式IIの7-ハロトリアゾロピリミジン類は、文献から公知であるか又は文献〔国際公開第98/46607号パンフレット；欧州特許出願公開第550113号明細書参照〕から公知である方法で製造することができる。式Iの化合物は、通常、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールを式IV：

【化6】



[式中、 R^4 と添え字nは式Iで定義されている通りであり、RはC₁~C₄-アルキルである]の2-フェニルマロン酸エステル又は2-フェニル酢酸エステルと反応させることにより製造する。このように、2-フェニルマロン酸エステル(IVa)又はジケトン(IVb)から出発して、5,7-ジヒドロキシ-6-フェニルトリアゾロピリミジン類、及び、5-アルキル-7-ヒドロキシ-6-フェニルトリアゾロピリミジン類をそれぞれ得ることができる。入手が容易な2-フェニルアセト酢酸エステル(IVb；式中のRはCH₃である)を用いる場合は、5-メチル-7-ヒドロキシ-6-フェニルトリアゾロピリミジン類が得られる[Chem. Pharm. Bull. 9 (1961), 801参照]。出発物質IVの製造方法は欧州特許出願公開第1002788号明細書に記載されている。

30

【0021】

得られた5,7-ジヒドロキシ-6-フェニルトリアゾロピリミジン類と5-アルキル-7-ヒドロキシ-6-フェニルトリアゾロピリミジン類をハロゲン化剤と反応させて、式IIの7-ハロトリアゾロピリミジン類を得る。オキシ臭化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニル、臭化チオニル又は塩化スルフリル等の塩素化剤又は臭素化剤を使用するのが好ましい。上記反応は、溶媒の存在下又は非存在下で実施することができる。通常の反応温度は、0~150、好ましくは、80~125である。

40

【0022】

さらに、式中のYがアルキルである式Iの化合物は、米国特許第5,994,360号明細書に記載されている方法で、5,7-ジクロロ-6-フェニルトリアゾロピリミジン類から出発して、7位の塩素/アミン交換及び塩素のマロン酸基による置換の後、脱カルボ

50

キシリ化を行うことにより製造することができる。

【0023】

式中のYがメトキシである式Iの化合物は、国際公開第99/41255号パンフレットに記載されている方法により、5,7-ジクロロ-6-フェニルトリアゾロピリミジン類から出発して、7位の塩素/アミン交換及び塩素のメトキシドによる置換により有利に製造することができる。

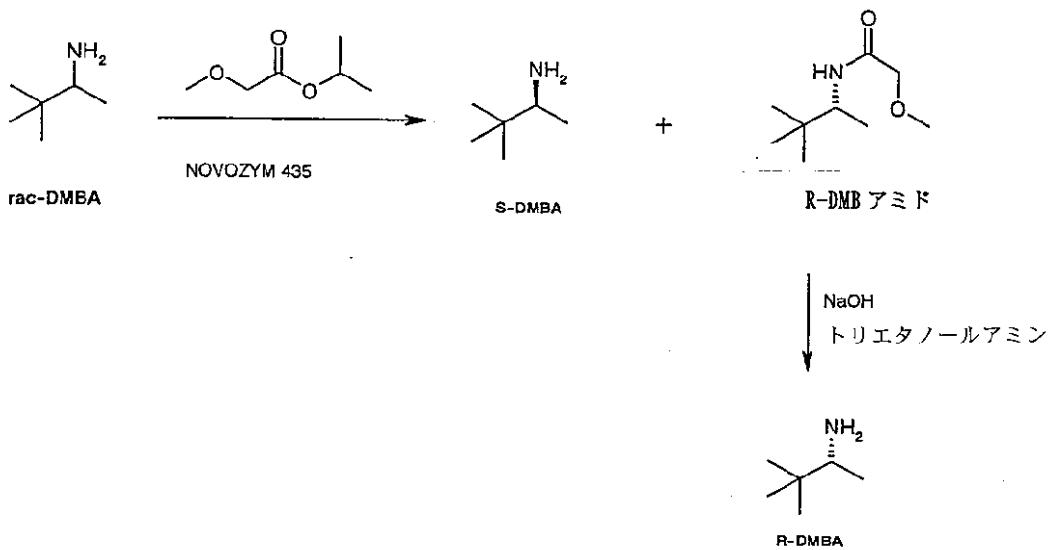
【0024】

式IIIの(R)-配置のアミンは、スキーム1に示す経路により、例えば(R)-3,3-ジメチルブタ-2-アミン(rac-DMBA)を用いて有利に製造することができる。

【0025】

【化7】

スキーム1：



【0026】

上記合成では、J. Am. Chem. Soc., 1939 (61), p. 3500 及び J. Am. Chem. Soc., 1941 (63), p. 3135 に記載されている方法により得ることができるラセミ体3,3-ジメチルブタ-2-アミン(rac-DMBA)を出発物質として使用する。前記ラセミ化合物は、国際公開第95/08636号パンフレット及び国際公開第97/10201号パンフレットに記載されている方法により分割する。この方法には、以下の工程が含まれる。

(1) 加水分解酵素の存在下に、その酸成分のカルボニル炭素の近くにフッ素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有するエステルを用いて、ラセミ体3,3-ジメチルブタ-2-イルアミンをエナンチオ選択的にアシリ化し；

(2) (S)-3,3-ジメチルブタ-2-イルアミン(S-DMBA)とアシリ化された(R)-3,3-ジメチルブタ-2-イルアミン(R-DMBアミド)の混合物を分離；

(3) アシリ化された(R)-3,3-ジメチルブタ-2-イルアミンをアミド切断に付す。

【0027】

刊行物である国際公開第95/08636号パンフレット及び国際公開第97/10201号パンフレットには、ラセミ化合物の分割に特に適したエステルと加水分解酵素の特定のリストが記載されているので、ここでは明瞭な例示を省略することができる。

【0028】

使用する加水分解酵素は、好ましくは、プロテアーゼ、及び、特にリパーゼである。特に

10

20

30

40

50

適するものは、シュードモナス (Pseudomonas) 由来のリパーゼ、例えば、Amano P、又は、シュードモナス (Pseudomonas) spec. DSM 8246 由来のリパーゼである。その他の特に好適な加水分解酵素は、Novo Nordisk (Enzyme Tool box) から入手可能な酵素、特に、リパーゼ SP 523、SP 524、SP 525、SP 526 及びNovozym (登録商標) 435 である。

【0029】

上記酵素は、そのままの形態又は固定化された形態で使用することができる。

【0030】

式 I II のアミン類は、市販されているか、又は、スキーム 1 に例示するように、ラセミ 10 化合物を光学分割することにより得ることができる。

【0031】

好ましい式 I の化合物においては、式中の R¹ は水素又はメチル、特に水素である。

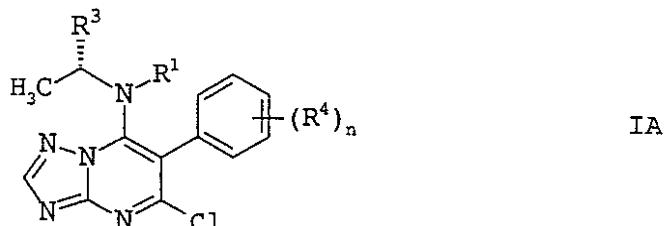
【0032】

さらに、好ましい式 I の化合物においては、式中の R² はメチルである。

【0033】

さらに、式 I A :

【化8】



20

で表される化合物も好ましい。

上記式 I A 中、R¹、R³ 及び (R⁴)_n は式 I で定義されている通りである。

【0034】

同様に、好ましい式 I の化合物及び式 I A の化合物においては、R³ はエチル、イソプロピル又は t - プチル、特に、t - プチルである。

30

【0035】

好ましい式 I の化合物においては、n は 2 又は 3、特に 3 である。

【0036】

式 I 中の置換基と添え字 n は、好ましくは、以下のように定義される。

R⁴ はフッ素、塩素、メチル又はメトキシ、特にフッ素であり；

n は数字 2 又は 3、特に、数字 3 であり；

Y はフッ素、塩素、臭素、メチル又はメトキシ、特に、塩素である。

【0037】

(R⁴)_n に関しては、以下に示す置換基の組合せが特に好ましい。

2, 6 - ジフルオロ； 2 - クロロ、6 - フルオロ； 2, 6 - ジクロロ； 2 - メチル - 4 - フルオロ； 2 - メチル - 6 - フルオロ； 2, 4, 6 - トリフルオロ； 2, 6 - ジフルオロ - 4 - メチル； 2, 6 - ジフルオロ - 4 - メトキシ； ペンタフルオロ。

40

【0038】

特に好ましい化合物は、(R) - 5 - クロロ - 7 - (3, 3 - ジメチルブタ - 2 - イル) アミノ - 6 - (2, 4, 6 - トリフルオロ - フェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾロ [1, 5 - a] ピリミジンである。

【0039】

特に上記化合物の使用に関しては、以下に示す表に記載された化合物 I が好ましい。さらに、置換基として下記表に記載された基は、それらが記載されている組合せとは独立して、単独で当該置換基の特に好ましい実施態様を示す。

50

【 0 0 4 0 】

表 1

式中の R^1 が水素であり、 R^3 がエチルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 1 】

表 2

式中の R^1 が水素であり、 R^3 がイソプロピルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 2 】

表 3

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が t - プチルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 3 】

表 4

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が n - プロピルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 4 】

表 5

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が n - プチルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 5 】

表 6

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が n - ペンチルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 6 】

表 7

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が n - ヘキシルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 7 】

表 8

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が n - ヘプチルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 8 】

表 9

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が n - オクチルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 4 9 】

表 1 0

式中の R^1 が水素であり、 R^3 が n - ノニルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 5 0 】

表 1 1

式中の R^1 が水素であり、 R^3 がイソブチルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 5 1 】

表 1 2

式中の R^1 が水素であり、 R^3 がシクロプロピルであり、かつ、1化合物の基 $(R^4)_n$ の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 IA の化合物。

【 0 0 5 2 】

表 1 3

10

20

30

40

50

式中の R^1 が水素であり、 R^3 がシクロヘキシルであり、かつ、1化合物の基 (R^4)_n の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 I A の化合物。

【 0 0 5 3 】

表 1 4

式中の R^1 が水素であり、 R^3 がメトキシメチルであり、かつ、1化合物の基 (R^4)_n の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 I A の化合物。

【 0 0 5 4 】

表 1 5

式中の R^1 がメチルであり、 R^3 がエチルであり、かつ、1化合物の基 (R^4)_n の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 I A の化合物。

10

【 0 0 5 5 】

表 1 6

式中の R^1 がメチルであり、 R^3 が *n* - ヘキシルであり、かつ、1化合物の基 (R^4)_n の組合せが個々のケースで表 A の 1 行に相当する、式 I A の化合物。

10

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

表 A

番号	$(R^4)_n$
A-1	2-Cl-6-F
A-2	2,6-F ₂
A-3	2,6-Cl ₂
A-4	2-CH ₃ -6-F
A-5	2,4,6-F ₃
A-6	2,6-F ₂ -4-OCH ₃
A-7	F ₅
A-8	2-CH ₃ -4-F
A-9	2-CF ₃
A-10	2-OCH ₃ -6-F
A-11	2-OCH ₃ -4,6-F ₂

20

30

【 0 0 5 7 】

新規化合物 I は、広範囲の植物病原性真菌、特に、子囊菌類及び担子菌類に属する真菌に對して優れた活性を有しており、葉又は土壤に作用させる殺真菌剤として使用することができる。上記式 I の化合物の中の幾つかの化合物は、土壤散布後及び特に葉面散布後においても、極めて大きな浸透移行性及び極めて高い活性を有する。

【 0 0 5 8 】

それら化合物は、コムギ、ライムギ、オオムギ、カラスマギ、イネ、トウモロコシ、牧草、バナナ、ワタ、ダイズ、コーヒー、サトウキビ、ブドウ、各種果樹、観葉植物及び各種野菜（例えば、キュウリ、インゲンマメ、トマト、ジャガイモ及びウリ科植物等）等の様々な作物並びにそれら作物植物の種子における非常に多くの真菌を防除する上で特に重要である。

40

【 0 0 5 9 】

特に、上記化合物は以下に示す植物病害を防除するのに適している。

- ・ 野菜及び果樹における、アルタナリア属 (*Alternaria species*)、ポドスファエラ属 (*Podosphaera species*)、スクレロティニア属 (*Sclerotinia species*)、フィザロスボラ・カンカー (*Physalospora canker*)；

50

- ・ イチゴ、野菜、観葉植物及びブドウにおける、ボトリチス・シネレア (*Botryotis cinerea*) (灰色かび病) ;
- ・ キュウリにおける、コリネスpora・カッシイコラ (*Corynespora cassiicola*) ;
- ・ 果樹及び野菜における、コレトトリクム属 (*Colletotrichum species*) ;
- ・ バラにおける、ジプロカルポン・ロザエ (*Diplocarpon rosae*) ;
- ・ 柑橘類果樹における、エルシノエ・ファウセッチ (*Elsinoe fawcetti*) 及びジアポルテ・シトリ (*Diaporthe citri*) ;
- ・ ウリ科作物、イチゴ及びバラにおける、スphaerothec属 (*Sphaerothec species*) ;
- ・ ラッカセイ、テンサイ及びナスにおける、セルコスpora属 (*Cercospora species*) ;
- ・ ウリ科作物における、エリシphe・シコラセアルム (*Erysiphe cichoracearum*) ;
- ・ コショウ、トマト及びナスにおける、レベイルラ・タウリカ (*Leveillula taurica*) ;
- ・ リンゴ及びウメにおける、マイコスファエレラ属 (*Mycosphaerella species*) ;
- ・ ウメにおける、フィラクチニア・カキコラ (*Phylactinia kakicaolia*) 及びグロエスポリウム・カキ (*Gloesporium kaki*) ;
- ・ リンゴにおける、ジムノスporaランジウム・ヤマダエ (*Gymnosporangium yamadae*)、レプトチリウム・ポミ (*Leptothyrium pomi*)、ポドスファエラ・レウコトリカ (*Podosphaera leucotricha*) 及びグロエデス・ポミゲナ (*Gloedespomigena*) ;
- ・ 西洋ナシ及びウメにおける、クラドスポリウム・カルポフィルム (*Cladosporium carpophilum*) ;
- ・ 西洋ナシにおける、ホモプシス属 (*Phomopsis species*) ;
- ・ 柑橘類果樹、ジャガイモ及びタマネギにおける、フィトフトラ属 (*Phytophthora species*)、特に、ジャガイモとトマトにおける、フィトフトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) ;
- ・ 禾穀類における、ブルメリア・グラミニス (*Blumeria graminis*) (うどんこ病) ;
- ・ 種々植物における、フザリウム属 (*Fusarium species*) 及びベルチシリウム属 (*Verticillium species*) ;
- ・ 茶における、グロメレラ・シングラタ (*Glomerella cingulata*) ;
- ・ 禾穀類及びイネにおける、ドレクスレラ属 (*Drechslera species*) 及びビポラリス属 (*Bipolaris species*) ;
- ・ バナナ及びラッカセイにおける、マイコスファエレラ属 (*Mycosphaerella species*) ;
- ・ ブドウにおける、プラスモパラ・ビチコラ (*Plasmopara viticola*) ;
- ・ タマネギ、ホウレンソウ及びキクにおける、ペルソノスpora属 (*Personospora species*) ;
- ・ グレープフルーツにおける、ファエオイサリオプシス・ビチス (*Phaeoisariopsis vitis*) 及びスphaeloma・アンペリナ (*Sphaeloma amphilina*) ;
- ・ コムギ及びオオムギにおける、シュードセルコスpora・ヘルポトリコイデス (*Pseudocercospora herpotrichoides*) ;

10

20

30

40

50

- ホップ及びキュウリにおける、シュードペロノスボラ属 (*Pseudoperonospora species*) ;
- 禾穀類及び芝生における、プッシニア属 (*Puccinia species*) 及びチフラ属 (*Typhula species*) ;
- イネにおける、ピリクラリア・オリゼ (*Pyricularia oryzae*) ;
- ワタ、イネ及び芝生における、リゾクトニア属 (*Rhizoctonia species*) ;
- コムギにおける、スタゴノスボラ・ノドルム (*Stagonospora nodorum*) 及びセプトリア・トリチシ (*Septoria tritici*) ;
- ブドウにおける、ウンシヌラ・ネカトル (*Uncinula necator*) ;
- 禾穀類及びサトウキビにおける、ウスチラゴ属 (*Ustilago species*) ; 及び
- リンゴ及び西洋ナシにおける、ベンツリア属 (*Venturia species*) (そうか病)。

【0060】

式Iの化合物は、材料物質(例えば、木材、紙、塗料分散液、纖維又は薄織物(*tissues*)等)の保護及び貯蔵製品の保護における、パエシロミセス・バリオチイ(*Paeciliomyces variotii*)等の有害真菌を防除するのにも適している。

【0061】

上記式Iの化合物は、真菌又は真菌の攻撃から保護すべき植物体、種子、材料物質若しくは土壤を殺菌剤として有効量の当該活性化合物で処理することにより用いる。材料物質、植物体若しくは種子に真菌が感染する前又は感染した後のいずれにおいても施用することができる。

【0062】

一般に、上記殺真菌剤組成物は、0.1~95重量%、好ましくは、0.5~90重量%の活性化合物を含有する。

【0063】

作物の保護に使用する場合、所望する効果の種類に応じて、活性化合物の施用率は1ヘクタール当たり0.01~2.0kgである。

【0064】

種子を処理する場合、一般に、種子1kg当たり0.001~0.1g、好ましくは、0.01~0.05gの活性化合物が必要である。

【0065】

材料物質又は貯蔵製品の保護に使用する場合、活性化合物の施用率は施用面積と所望する効果の種類に依存する。材料物質の保護に通常使用される活性化合物の施用率は、例えば、処理する材料物質1立方メートル当たり0.001g~2kg、好ましくは、0.005g~1kgである。

【0066】

式Iの化合物は、慣用の製剤、例えば、溶液剤、エマルション、懸濁剤、散剤、粉剤、ペースト剤及び粒剤等に加工することができる。使用形態は、特定の意図された用途に依存するが、いずれの場合も、本発明の化合物が確実に微細且つ均一に分配されるようとする必要がある。

【0067】

当該製剤は、公知方法、例えば、必要に応じて乳化剤及び分散剤を用いて、活性化合物を溶媒及び/又は担体で希釈することにより製造する。水を希釈剤として用いる場合、他の有機溶媒を補助溶媒として使用することもできる。当該目的に適する補助剤は本質的には以下のものである：溶媒、例えば、芳香族化合物(例えば、キシレン)、塩素化芳香族化合物(例えば、クロロベンゼン)、パラフィン(例えば、鉱油留分)、アルコール(例えば、メタノール、ブタノール)、ケトン(例えば、シクロヘキサン)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジメチルホルムアミド)及び水；担体、例えば、天然鉱物粉末

10

20

30

40

50

(例え ば 、 カオリン 、 粘土 、 タルク 、 チョーク) 及び 合成 鉱物 粉末 (例え ば 、 微 粉碎 シリカ 、 ケイ酸 塩) ; 乳化 剤 、 例え ば 、 非イオン 性 乳化 剤 及び アニオン 性 乳化 剤 (例え ば 、 ポリオキシエチレン 脂肪 アルコール エーテル 、 アルキルスルホネート 及び アリールスルホネート) ; 並びに 、 分散 剤 、 例え ば 、 リグノ亜硫酸 廃液 及び メチルセルロース である。

【 0068 】

好適な 界面 活性 剤 は 、 リグノスルホン酸 、 ナフタレンスルホン酸 、 フェノールスルホン酸 、 ジブチルナフタレンスルホン酸 の アルカリ 金属 塩 、 アルカリ 土類 金属 塩 及び アンモニウム 塩 、 アルキルアリールスルホネート 、 アルキル硫酸 塩 、 アルキルスルホネート 、 脂肪 アルコール硫酸 塩 、 並びに 、 脂肪 酸 、 及び それら の アルカリ 金属 塩 及び アルカリ 土類 金属 塩 、 硫酸化 脂肪 アルコール グリコール エーテル の 塩 、 スルホン化 ナフタレン 又は ナフタレン 誘導 体 の ホルムアルデヒド との 縮合 生成 物 、 ナフタレン 又は ナフタレンスルホン酸 と フェノール 又は ホルムアルデヒド との 縮合 生成 物 、 ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル 、 エトキシル化 イソオクチルフェノール 、 オクチルフェノール 、 ノニルフェノール 、 アルキルフェノール ポリグリコール エーテル 、 トリブチルフェニルポリグリコール エーテル 、 アルキルアリールポリエーテル アルコール 、 イソトリデシルアルコール 、 脂肪 アルコール エチレンオキシド 縮合 物 、 エトキシル化 ヒマシ油 、 ポリオキシエチレンアルキルエーテル 、 エトキシル化 ポリオキシプロピレン 、 ラウリルアルコール ポリグリコール エーテル アセタール 、 ソルビトールエステル 、 リグノ亜硫酸 廃液 及び メチルセルロース である。

【 0069 】

灯油 や ディーゼル油 等 の 中 ~ 高 沸点 の 石油 留分 、 さら に 、 コールタール油 や 植物 由来 若しくは 動物 由来 の 油 、 脂肪族 、 環状 及び 芳香族 炭化水素 、 例え ば 、 ベンゼン 、 トルエン 、 キシレン 、 パラフィン 、 テトラヒドロナフタレン 、 アルキル化 ナフタレン 若しくは それら の 誘導 体 、 メタノール 、 エタノール 、 プロパンオール 、 ブタノール 、 クロロホルム 、 四塩化炭素 、 シクロヘキサンオール 、 シクロヘキサン 、 クロロベンゼン 、 イソホロン 、 強極性 溶媒 、 例え ば 、 ジメチルホルムアミド 、 ジメチルスルホキシド 、 N - メチルピロリドン 、 及び 水 等 は 、 直接 散布 可能な 溶液 、 エマルション 、 ペースト 又は 油性 分散液 を 調製 するのに 適している。

【 0070 】

粉剤 、 散布 (broad casting) 用 組成 物 及び 散剤 は 、 活性 物質 を 固体 担体 と 混合 するか 又は 一緒に 粉碎 すること により 調製 するこ と が できる。

【 0071 】

粒剤 、 例え ば 、 被 覆 粒剤 (coated granules) 、 含浸 粒剤 (impregnated granules) 及び 均質 粒剤 (homogeneous granules) 等 は 、 活性 化合物 を 固体 担体 に 結合 させ るこ と により 調製 するこ と が できる。 固体 担体 は 、 例え ば 、 鉱物 土 、 例え ば 、 シリカゲル 、 シリカ 、 ケイ酸 塩 、 タルク 、 カオリン 、 アタクレー (attac lay) 、 石灰石 、 石灰 、 チョーク 、 ボール (boole) 、 黄土 、 粘土 、 ドロマイト 、 ケイ藻土 、 硫酸カルシウム 、 硫酸マグネシウム 、 酸化マグネシウム 、 合成 材料 粉末 、 肥料 、 例え ば 、 硫酸アンモニウム 、 リン酸アンモニウム 、 硝酸アンモニウム 、 尿素 、 並びに 植物 起源 の 產物 、 例え ば 、 穀類 粉 、 樹皮 粉 、 木粉 及び 堅果殼 粉 、 セルロース 粉末 、 又は その他の 固体 担体 等 である。

【 0072 】

上記 製剤 は 、 一般 に 、 0.01 ~ 95 重量 % 、 好ましくは 、 0.1 ~ 90 重量 % の 活性 化合物 を 含有 する。 当該 活性 化合物 は 、 90 ~ 100 % の 純度 、 好ましくは 、 95 ~ 100 % の 純度 (NMR スペクトル による) の もの を 使用 する。

【 0073 】

製剤 の 例 は 以下 の 通り である。

I . 5 重量 部 の 本 発明 の 化合物 を 95 重量 部 の 微 粉碎 カオリン と 充分 に 混合 するこ と に より 、 5 重量 % の 活性 化合物 を 含有 する 散剤 を 得る。

【 0074 】

II . 30 重量 部 の 本 発明 の 化合物 を 、 92 重量 部 の 粉末 状 シリカゲル と 8 重量 部 の パ

10

20

30

40

50

ラフィン油（パラフィン油はシリカゲルの表面に噴霧してある）の混合物と充分に混合することにより、良好な付着特性を有する活性化合物調製物（活性化合物含有量23重量%）を得る。

I I I . 10重量部の本発明の化合物を、キシレン90重量部、1molのオレイン酸N-モノエタノールアミドに対し8~10molのエチレンオキシドの付加生成物6重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩2重量部及び1molのヒマシ油に対し40molのエチレンオキシドの付加生成物2重量部の混合物に溶解させる（活性化合物含有量9重量%）。

【0075】

I V . 20重量部の本発明の化合物を、シクロヘキサノン60重量部、イソブタノール30重量部、1molのイソオクチルフェノールに対し7molのエチレンオキシドの付加生成物5重量部及び1molのヒマシ油に対し40molのエチレンオキシドの付加生成物5重量部の混合物に溶解させる（活性化合物含有量16重量%）。

【0076】

V . 80重量部の本発明の化合物を、ジイソブチルナフタレン- -スルホン酸のナトリウム塩3重量部、亜硫酸廃液由来のリグノスルホン酸のナトリウム塩10重量部及び粉末状シリカゲル7重量部と充分に混合し、ハンマーミルで充分に混合粉碎する（活性化合物含有量80重量%）。

【0077】

V I . 90重量部の本発明化合物を、N-メチル- -ピロリドン10重量部と混合して極微小の液滴の形態で使用するのに適した溶液を得る（活性化合物含有量90重量%）。

【0078】

V I I . 20重量部の本発明化合物を、シクロヘキサノン40重量部、イソブタノール30重量部、1molのイソオクチルフェノールに対し7molのエチレンオキシドの付加生成物20重量部及び1molのヒマシ油に対し40molのエチレンオキシドの付加生成物10重量部の混合物に溶解させる。得られた溶液を100,000重量部の水に注いで細かく分散させて、0.02重量%の活性化合物を含有する水性分散液を得る。

【0079】

V I I I . 20重量部の本発明の化合物を、ジイソブチルナフタレン- -スルホン酸のナトリウム塩3重量部、亜硫酸廃液由来のリグノスルホン酸のナトリウム塩17重量部及び粉末状シリカゲル60重量部と充分に混合し、ハンマーミルで粉碎する。得られた混合物を20,000重量部の水に微細分散させて0.1重量%の活性化合物を含有する噴霧液を得る。

【0080】

I X . 10重量部の本発明の化合物を、シクロヘキサノン63重量部及び分散剤（例えば、1molのイソオクチルフェノールに対し7molのエチレンオキシドの付加生成物50重量部及び1molのヒマシ油に対し40molのエチレンオキシドの付加生成物50重量部）27重量部に溶解させる。次に、得られた原液を水に分散させることにより所望の濃度（例えば、1~100ppmの範囲の濃度）に希釈する。

【0081】

上記活性化合物は、散布、噴霧、散粉、散布（broad casting）又は撒水により、それ自体で、それらを製剤した形態で、又は、前記製剤から調製した施用形態で、例えば、直接散布可能な溶液、粉末、懸濁液若しくは分散液、エマルション、油性分散液、ペースト、散剤、全面散布用組成物又は粒剤の形態で施用することができる。施用形態は、もっぱらその使用目的に依存するが、いずれの場合も、本発明の活性化合物が確実に微細分散されるようなものであるべきである。

【0082】

水性の使用形態は、乳剤（emulsion concentrates）、ペースト剤又は水和剤（散布用粉末（spray powders）、油性分散液）に水を加えるこ

10

20

30

40

50

とにより調製することができる。エマルション、ペースト又は油性懸濁液を調製するためには、湿潤剤、粘着付与剤、分散剤又は乳化剤を用いて、材料物質をそのまま水中で均質化するか又は油若しくは溶媒に溶解させることができる。しかしながら、活性化合物、湿潤剤、粘着付与剤、分散剤又は乳化剤と場合により溶媒若しくは油を含有する、水で希釈するのに適した濃厚物形態のものも調製することができる。

【0083】

即時使用可能な調製物における上記活性化合物の濃度は、比較的広い範囲内の値とすることができる。一般に、当該活性化合物の濃度は0.0001~10%である。上記した即時使用可能な調製物中の活性化合物Iは、もっと少ない量(例えば、2~200ppm)で充分であることが多い。0.01~1%の範囲の濃度の活性化合物を含有する即時使用可能な調製物も好ましい。

【0084】

本発明の活性化合物を微量散布法(ultra-low-volume method: ULV)に用いて極めて好結果を得ることも可能である。95重量%を超える量の活性化合物を含有する製剤を施用することが可能であり、活性化合物を添加剤無しで施用することも可能である。

【0085】

本発明化合物には、各種油、除草剤、殺真菌剤、別の農薬及び殺細菌剤を添加することが可能であり、必要な場合には、施用直前に添加することもできる(タンクミックス)。上記物質は、本発明の組成物に1:10~10:1の重量比で添加することができる。

【0086】

殺菌剤としての使用の形態にある本発明組成物は、別の活性化合物と組合せてもよく、例えば、除草剤、殺虫剤、成長調節剤若しくは殺真菌剤と、あるいは肥料と組合せてもよい。多くの場合、殺菌剤としての使用の形態にある化合物I又は化合物Iを含有する本発明組成物を別の殺真菌剤と混用することにより、より広い殺真菌活性スペクトルを示す。

【0087】

以下に示す本発明の化合物と組合せて使用することができる殺真菌剤の一覧は、可能な組合せを例示することを意図したものであって何ら制限を強いるものではない。

【0088】

- ・ 硫黄、ジチオカルバメート及びそれらの誘導体、例えば、鉄(III)ジメチルジチオカルバメート、亜鉛ジメチルジチオカルバメート、亜鉛エチレンビスジチオカルバメート、マンガンエチレンビスジチオカルバメート、マンガン亜鉛エチレンデアミンビスジチオカルバメート、テトラメチルチウラムジスルフィド、亜鉛(N,N-エチレンビスジチオカルバメート)のアンモニア錯体、亜鉛(N,N'-プロピレンビスジチオカルバメート)のアンモニア錯体、亜鉛(N,N'-プロピレンビスジチオカルバメート)、N,N'-ポリプロピレンビス(チオカルバモイル)ジスルフィド;

【0089】

- ・ ニトロ誘導体、例えば、ジニトロ-(1-メチルヘプチル)フェニルクロトネート、2-sec-ブチル-4,6-ジニトロフェニル-3,3-ジメチルアクリレート、2-sec-ブチル-4,6-ジニトロフェニルイソプロピルカルボネート、ジイソプロピル5-ニトロイソフタレート;

【0090】

- ・ 複素環式物質、例えば、2-ヘプタデシル-2-イミダゾリニアセテート、2-クロロ-N-(4'-クロロビフェニル-2-イル)ニコチンアミド、2,4-ジクロロ-6-(o-クロロアニリノ)-s-トリアジン、O,O-ジエチルタルイミドホスホノチオエート、5-アミノ-1-[ビス(ジメチルアミノ)ホスフィニル]-3-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2,3-ジシアノ-1,4-ジチオアントラキノン、2-チオ-1,3-ジチオロ[4,5-b]キノキサリン、メチル1-(ブチルカルバモイル)-2-ベンゾイミダゾールカルバメート、2-メトキシカルボニルアミノベンゾイミダゾール、2-(フル-2-イル)ベンゾイミダゾール、2-(チアゾール-4-イル)ベン

10

20

30

40

50

ゾイミダゾール、N - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエチルチオ) テトラヒドロタル
イミド、N - トリクロロメチルチオテトラヒドロタルイミド、N - トリクロロメチルチ
オタルイミド、N - ジクロロフルオロメチルチオ - N' , N' - ジメチル - N - フェニ
ル硫酸ジアミド、5 - エトキシ - 3 - トリクロロメチル - 1 , 2 , 3 - チアジアゾール、
2 - チオシアナトメチルチオベンゾチアゾール、1 , 4 - ジクロロ - 2 , 5 - ジメトキシ
ベンゼン、4 - (2 - クロロフェニルヒドラゾノ) - 3 - メチル - 5 - イソオキサゾロン
、ピリジン 2 - チオ - 1 - オキシド、8 - ヒドロキシキノリン又はその銅塩、2 , 3 - ジ
ヒドロ - 5 - カルボキシアニリド - 6 - メチル - 1 , 4 - オキサチイン、2 , 3 - ジヒド
ロ - 5 - カルボキシアニリド - 6 - メチル - 1 , 4 - オキサチイン 4 , 4 - ジオキシド、
2 - メチル - 5 , 6 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 3 - カルボキシアニリド、2 - メチルフ
ラン - 3 - カルボキシアニリド、2 , 5 - ジメチルフラン - 3 - カルボキシアニリド、2
, 4 , 5 - トリメチルフラン - 3 - カルボキシアニリド、N - シクロヘキシル - 2 , 5 -
ジメチルフラン - 3 - カルボキサミド、N - シクロヘキシル - N - メトキシ - 2 , 5 - ジ
メチルフラン - 3 - カルボキサミド、2 - メチルベンズアニリド、2 - ヨードベンズアニ
リド、N - ホルミル - N - モルホリン 2 , 2 , 2 - トリクロロエチルアセタール、ピペラ
ジン - 1 , 4 - ジイルビス - 1 - (2 , 2 , 2 - トリクロロエチル) ホルムアミド、1 -
(3 , 4 - ジクロロアニリノ) - 1 - ホルミルアミノ - 2 , 2 , 2 - トリクロロエタン、
2 , 6 - ジメチル - N - トリデシルモルホリン又はその塩、2 , 6 - ジメチル - N - シ
クロドデシルモルホリン又はその塩、N - [3 - (p - tert - プチルフェニル) - 2 -
メチルプロピル] - シス - 2 , 6 - ジメチルモルホリン、N - [3 - (p - tert - ブ
チルフェニル) - 2 - メチル - プロピル] ピペリジン、1 - [2 - (2 , 4 - ジクロロフ
エニル) - 4 - エチル - 1 , 3 - ジ - オキソラン - 2 - イルエチル] - 1 H - 1 , 2 , 4
- トリアゾール、1 - [2 - (2 , 4 - ジクロロ - フェニル) - 4 - n - プロピル - 1 ,
3 - ジオキソラン - 2 - イルエチル] - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、N - (n - プ
ロピル) - N - (2 , 4 , 6 - トリクロロフェノキシエチル) - N' - イミダゾリルウレ
ア、1 - (4 - クロロフェノキシ) - 3 , 3 - ジメチル - 1 - (1 H - 1 , 2 , 4 - ト
リアゾール - 1 - イル) - 2 - ブタノン、1 - (4 - クロロフェノキシ) - 3 , 3 - ジメチ
ル - 1 - (1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - イル) - 2 - ブタノール、(2 R S ,
3 R S) - 1 - [3 - (2 - クロロ - フェニル) - 2 - (4 - フルオロフェニル) オキシ
ラン - 2 - イルメチル] - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、- (2 - クロロフェニル
) - - (4 - クロロフェニル) - 5 - ピリミジン - メタノール、5 - ブチル - 2 - ジメ
チルアミノ - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルピリミジン、ビス (p - クロロフェニル) - 3
- ピリジンメタノール、1 , 2 - ビス (3 - エトキシカルボニル - 2 - チオウレイド) ベ
ンゼン、1 , 2 - ビス (3 - メトキシカルボニル - 2 - チオウレイド) ベンゼン；
【0091】

・ ストロビルリン類、例えば、メチル E - メトキシイミノ - [- (o - トリルオキシ
) - o - トリル] アセテート、メチル E - 2 - { 2 - [6 - (2 - シアノフェノキシ) -
ピリジミン - 4 - イルオキシ] フェニル } - 3 - メトキシアクリレート、メチル E - メト
キシイミノ - [- (2 - フェノキシフェニル)] アセトアミド、メチル E - メトキシイ
ミノ - [- (2 , 5 - ジメチルフェノキシ) - o - トリル] アセトアミド、メチル E -
2 - { 2 - [(2 - トリフルオロメチルピリド - 6 - イル) オキシメチル] フェニル } -
3 - メトキシアクリレート、メチル (E , E) - メトキシイミノ - { 2 - [1 - (3 - ト
リフルオロメチルフェニル) エチリデン - アミノオキシメチル] フェニル } アセテート、
メチル N - (2 - { [1 - (4 - クロロフェニル) - 1 H - ピラゾール - 3 - イル] オキ
シメチル } フェニル) - N - メトキシカルバメート；

【0092】

・ アニリノピリミジン類、例えば、N - (4 , 6 - ジメチルピリミジン - 2 - イル) ア
ニリン、N - [4 - メチル - 6 - (1 - プロピニル) ピリミジン - 2 - イル] アニリン、
N - (4 - メチル - 6 - シクロプロピルピリミジン - 2 - イル) アニリン；

【0093】

10

20

30

40

50

・ フェニルピロール類、例えば、4-(2,2-ジフルオロ-1,3-ベンゾジオキソール-4-イル)ピロール-3-カルボニトリル；

【0094】

・ シンナムアミド類、例えば、3-(4-クロロフェニル)-3-(3,4-ジメトキシ-フェニル)アクリロイルモルホリド、3-(4-フルオロフェニル)-3-(3,4-ジメトキシフェニル)アクリロイルモルホリド； 及び

【0095】

・ 種々の殺菌剤、例えば、ドデシルグアニジンアセテート、1-(3-ブロモ-6-メトキシ-2-メチルフェニル)-1-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)メタノン、3-[3-(3,5-ジメチル-2-オキシシクロヘキシル)-2-ヒドロキシエチル]グルタルイミド、ヘキサクロロベンゼン、メチルN-(2,6-ジメチルフェニル)-N-(2'-メトキシアセチル)アラニンメチルエステル、N-(2,6-ジメチルフェニル)-N-クロロアセチル-D,L-2-アミノブチロラクトン、DL-N-(2,6-ジメチルフェニル)-N-(フェニルアセチル)アラニンメチルエステル、5-メチル-5-ビニル-3-(3,5-ジクロロフェニル)-2,4-ジオキソ-1,3-オキサゾリジン、3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-メトキシ-メチル-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン、3-(3,5-ジクロロ-フェニル)-1-イソプロピルカルバモイルヒダントイン、N-(3,5-ジクロロ-フェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシイミド、2-シアノ-[N-(エチルアミノカルボニル)-2-メトキシイミノ]アセトアミド、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)ペンチル]-1H-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジフルオロ-(-1H-1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)ベンゾヒドリルアルコール、N-(3-クロロ-2,6-ジニトロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-トリフルオロメチル-3-クロロ-2-アミノピリジン、1-(ビス(4-フルオロフェニル)メチルシリル)メチル)-1H-1,2,4-トリアゾール、N,N-ジメチル-5-クロロ-2-シアノ-4-p-トリルイミダゾール-1-スルホンアミド、3,5-ジクロロ-N-(3-クロロ-1-エチル-1-メチル-2-オキソプロピル)-4-メチルベンズアミド。

【0096】

前駆物質の合成(R)-3,3-ジメチルブタ-2-イルアミンの調製

(本明細書第8頁のスキーム1に従って合成した)。

【0097】

(a) ラセミ化合物の分割

280g(2.75mol)のラセミ化合物である3,3-ジメチルブタ-2-イルアミンを最初に充填し、約15に冷却し、187g(1.42mol)のイソプロピルメトキシアセテートと混合した。次いで、3gのNovozym(登録商標)435(=カンジダ・アンタークティカ(Candida antarctica)から得たリバーゼ)を加え、得られた混合物を25~30で2日間攪拌した。(S)-3,3-ジメチルブタ-2-イルアミン(S-DMBA)の光学純度は97%eeであり、形成されたN-(3,3-ジメチルブタ-2-イル)-メトキシアセトアミド(R-DMBアミド)の光学純度は99.3%ee(転換率:49.4%)であった。触媒を吸引濾過し、いずれの場合も30mLのイソプロパノールを用いて2回洗浄した。合わせた濾液を、薄膜蒸発装置を用いて蒸留により分離した。頂部圧50mbar、炉棚温度140で、イソプロパノールと沸点45のS-DMBAの混合物が頂部から留去した。揮発性がより低い残渣は、R-DMBアミドと未反応のアシル化剤であるイソプロピルメトキシアセテートからなった。この低揮発性混合物を再度薄膜蒸発装置に充填した。今回は、炉棚の温度を140、頂部圧を35mbarに調節した。60で未反応のアシル化剤イソプロピルメトキシアセテートが頂部から留去した。さらに揮発性の低い残渣は、純粋なR-DMBア

10

20

30

40

50

ミド(e.e : 99.3 %)であり、収率は 249 g (94 %)であった。

【 0098 】

(b) アミド切断及び純粹蒸留

190 g (1.1 mmol) の R - D M B アミドを 100 g のトリエタノールアミンで希釈し、攪拌しながら 120 で加熱した。前記温度で、50 % 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 150 g 、次いで 100 g の水を 2 時間かけて加えた。形成した (R) - 3 , 3 - ジメチルブタ - 2 - イルアミン (R - D M B A) が水との共沸蒸留により留去した (頂部温度 84 ~ 86) 。還流凝縮液を相分離器に通し、上部相として分離された水性アミンを排出した。下部相 (水) を反応フラスコ内に再循環させた。得られた混合物を、頂部温度が約 95 で維持されるまで 6 時間沸騰させた。分離した上記水性アミン (含水量 45 %) を 100 mL の n - ヘキサンと混合し、得られた混合物を加熱還流した。頂部温度 61 で、n - ヘキサンと水からなるヘテロ共沸混合物 (heteroazeotrope) が留去した。全還流で共沸混合物を相分離器に通し、下部水性相を分離した。上部相を蒸留フラスコに戻した。全ての水が共沸蒸留により除去されると頂部温度が 69 に上昇した。5 : 1 の還流 / 排出比で、添加溶剤である n - ヘキサンを留去した。上記温度が 71 に達したとき、還流 / 排出比を 10 : 1 に増加させ、中間体フラクションを頂部温度が 103 になるまで収集した。純粹な生成物が 103 で留出した。これにより、105 g (99 %) の生成物が無色液体として得られた。

¹ H - N M R (360 MHz, CDCl₃) : 0.85 ppm (s , 9 H) , 1.00 ppm (d , J = 7 Hz , 3 H) , 1.25 ppm (s , 幅広 , 2 H) , 2.60 ppm (q , J = 7 Hz , 1 H) 。

【 0099 】

5 , 7 - ジヒドロキシ - 6 - (2 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾロ [1 , 5 - a] ピリミジンの調製

22 mmol の 2 - (2 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル) マロン酸ジエチルと 24 mmol のトリエチルアミンと 22 mmol の 3 - アミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾールの混合物を攪拌しながら 180 で 6 時間加熱した。次いで、反応混合物を 50 に冷却し、水 25 mL 中の水酸化ナトリウム 2.2 g の溶液と混合し、30 分間攪拌した。水性相をエーテルで洗浄した後、濃塩酸を用いて酸性化した。沈殿した無色固体を濾過し、水とジイソプロピルエーテルで洗浄し、乾燥した。標記化合物の収率は 85 % (融点 : 200 ~ 201) であった。

【 0100 】

5 , 7 - ジクロロ - 6 - (2 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾロ [1 , 5 - a] - ピリミジンの調製

20 mL のオキシ塩化リン中の 16 mmol の 5 , 7 - ジヒドロキシ - 6 - (2 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾロ [1 , 5 - a] - ピリミジンを 4 時間加熱沸騰させた。過剰のオキシ塩化リンを留去した。蒸留残渣を室温まで冷却し、100 mL のジクロロメタンと混合した。次いで、40 未満の温度で 125 mL の水を添加した。有機相を硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を留去した。反応容器内に無色の固体が残り、収率は 72 % であった (融点 : 125 ~ 126) 。

【 0101 】

活性化合物の合成

出発物質を適宜変更して、下記合成例に示されている手順を用いてさらなる式 I の化合物を得た。得られた化合物はその物理データと一緒に下記表に記載してある。

【 0102 】

実施例 1

(R) - 5 - クロロ - 7 - (3 , 3 - ジメチルブタ - 2 - イル) アミノ - 6 - (2 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾロ [1 , 5 - a] ピリミジンの調製

攪拌しながら、1.4 mmol の (R) - 3 , 3 - ジメチルブタ - 2 - イルアミンと 1.4 mmol のトリエチルアミンと 10 mL のジクロロメタンの混合物を、30 mL のジク

10

20

30

40

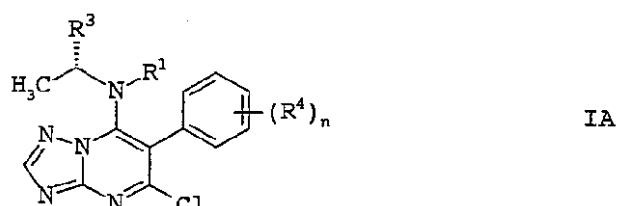
50

四口メタン中の1.4mmolの5,7-ジクロロ-6-(2,4,6-トリフルオロフェニル)-1,2,4-トリアゾロ[1,5-a]-ピリミジンの混合物に加えた。次いで、反応混合物を室温で16時間攪拌し、最後に1N塩酸と水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下に留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。これにより、無色結晶形態にある標記化合物を収率76%で得た(融点: 169~171)。

【0103】

【表2】

表 A



番号	R ¹	R ³	(R ⁴) _n	物理データ (融点 [℃])
I-1	H	CH ₂ CH ₃	2-Cl-6-F	147
I-2	H	CH(CH ₃) ₂	2-Cl-6-F	145
I-3	H	C(CH ₃) ₃	2-Cl-6-F	191
I-4	H	CH ₂ CH ₃	2,6-F ₂	176
I-5	H	CH(CH ₃) ₂	2,6-F ₂	149
I-6	H	C(CH ₃) ₃	2,6-F ₂	175
I-7	H	CH ₂ CH ₃	2,6-Cl ₂	123
I-8	H	CH(CH ₃) ₂	2,6-Cl ₂	132
I-9	H	C(CH ₃) ₃	2,6-Cl ₂	216
I-10	H	CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -6-F	123
I-11	H	CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃ -6-F	116/132
I-12	H	C(CH ₃) ₃	2-CH ₃ -6-F	158/203

10

20

30

番号	R ¹	R ³	(R ⁴) _n	物理データ (融点 [°C])
I-13	H	CH ₂ CH ₃	2,4,6-F ₃	87
I-14	H	CH(CH ₃) ₂	2,4,6-F ₃	87
I-15	H	C(CH ₃) ₃	2,4,6-F ₃	170
I-16	H	CH ₂ CH ₃	2,6-F ₂ -4-OCH ₃	129
I-17	H	CH(CH ₃) ₂	2,6-F ₂ -4-OCH ₃	141
I-18	H	C(CH ₃) ₃	2,6-F ₂ -4-OCH ₃	186
I-19	H	CH ₂ CH ₃	F ₅	99
I-20	H	CH(CH ₃) ₂	F ₅	152
I-21	H	C(CH ₃) ₃	F ₅	109
I-22	H	CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -4-F	124
I-23	H	CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃ -4-F	123
I-24	H	C(CH ₃) ₃	2-CH ₃ -4-F	154
I-25	H	CH(CH ₃) ₂	2-CF ₃	154
I-26	H	C(CH ₃) ₃	2-CF ₃	142
I-27	H	(CH ₂) ₃ CH ₃	2,4,6-F ₃	91
I-28	H	(CH ₂) ₄ CH ₃	2,4,6-F ₃	189
I-29	H	(CH ₂) ₅ CH ₃	2,4,6-F ₃	169
I-30	H	(CH ₂) ₆ CH ₃	2,4,6-F ₃	175
I-31	H	シクロヘキシル	2,4,6-F ₃	145
I-32	H	CH ₂ OCH ₃	2,4,6-F ₃	97
I-33	H	CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -4-Cl	114
I-34	H	CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃ -4-Cl	130
I-35	H	C(CH ₃) ₃	2-CH ₃ -4-Cl	159
I-36	H	CH ₂ CH ₃	2-F-4-CH ₃	
I-37	H	CH(CH ₃) ₂	2-F-4-CH ₃	
I-38	H	C(CH ₃) ₃	2-F-4-CH ₃	
I-39	H	CH ₂ CH ₃	2-F-6-OCH ₃	
I-40	H	CH(CH ₃) ₂	2-F-6-OCH ₃	
I-41	H	C(CH ₃) ₃	2-F-6-OCH ₃	
I-42	H	CH ₂ CH ₃	2-Cl	110
I-43	H	CH(CH ₃) ₂	2-Cl	95/112
I-44	H	C(CH ₃) ₃	2-Cl	152/196

10

20

30

40

【0104】

キラルな7-アミノ基と6-フェニル基の束縛回転により、フェニルが非対称な置換基を有する場合は、各々の場合に、それぞれ物理的性質が異なり得る2つのジアステレオマーが存在する。

【0105】

使用例有害真菌に対する活性についての実施例

式Iの化合物の殺真菌作用を以下の実験により明らかにした。

【0106】

活性化合物は、別々に又は一緒に、70重量%のシクロヘキサンと20重量%のN e k 50

a n i l (登録商標) L N (Lutensol (登録商標) A P 6、エトキシル化アルキルフェノールに基づく乳化活性と分散活性を有する湿潤剤)と10重量%のWettol (登録商標) EM (エトキシル化ヒマシ油に基づく非イオン性乳化剤)の混合物中の10%濃度のエマルションとして調製し、水で希釈して所望の濃度とした。

【0107】

使用例1～4のための一般的注意

国際公開第98/46607号パンフレットには、ラセミ化合物として以下に示す化合物の幾つかが記載されている。さらに、国際公開第98/46607号パンフレット第7頁第1段落と第2段落では、特に7位にハロアルキルアミン置換基を有する化合物に関して、(S)-エナンチオマーが好ましいことが強調されている。本発明の化合物は、7位にハロゲン化されていないアルキルアミン部分を有する。この場合も同じように、(S)-エナンチオマーが効果の増大を示すことが当然期待された。以下の実験では、各々の場合において、(R)-エナンチオマーと(S)-エナンチオマーを比較した。

【0108】

使用例1：プッシニア・レコンジタ (Puccinia recondita) によるコムギの赤さび病に対する治療活性

ポット植えのコムギ (品種: Kanzler) の実生の葉に赤さび病菌 (Puccinia recondita) の胞子を振りかけた。次いで、上記ポットを20～22で高大気湿度 (90～95%) のチャンバー内に24時間配置した。その間に、上記胞子は発芽して、発芽管 (germinal tubes) が葉の組織に侵入した。翌日、感染した植物に、10%の活性化合物と85%のシクロヘキサンと5%の乳化剤からつくった原液から調製しておいた活性化合物の水性調製物を流れ落ちるようになるまで噴霧した。噴霧による被覆が乾燥した後、試験植物を、20～22で相対大気湿度65～70%の温室内で7日間生育させた。その後、葉の上のさび菌の発生程度を測定した。

【0109】

【表3】

表(I)の活性化合物	下記濃度(ppm)の活性化合物を含有する水性調製物を施用した後の葉の感染率(%)		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
No. I. -1 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 15	3 20	5 60
No. I. -2 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	5 100	5 100	15 100
No. I. -3 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	20 100	/ /	/ /
No. I. -4 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	10 100	20 100	40 100
No. I. -5 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	10 100	10 100	/ /
No. I. -7 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ /	/ /	40 100
No. I. -10 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	15 100	40 100	60 100
No. I. -11a (R)-アミン 比較 (S)-アミン	5 30	5 60	80 100
No. I. -11b (R)-アミン 比較 (S)-アミン	5 100	20 100	/ /
No. I. -13 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ /	0 3	3 60
No. I. -14 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ /	0 5	0 100
No. I. -15 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	0 100	0 100
No. I. -16 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ /	0 5	7 100
No. I. -22 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	3 100	5 100	30 100
No. I. -23 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	0 100	3 100
No. I. -27 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	40 100	/ /	/ /
No. I. -32 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	15 80	70 100	/ /
No. I. -42 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	5 15	20 60	30 100
No. I. -44a (R)-アミン 比較 (S)-アミン	60 100	/ /	/ /
未処理		100	

10

20

30

40

【0110】

使用例2：ピレノホラ・テレス(*Pyrenophora teres*)によるオオムギの網斑病に対する活性

ポット植えのオオムギ(品種：Igri)の実生の葉に、10%の活性化合物と85%のシクロヘキサンノンと5%の乳化剤からつくった原液から調製しておいた活性化合物の水性調製物を流れ落ちるようになるまで噴霧し、噴霧による被覆が乾燥した24時間後、網斑病の病原菌であるピレノホラ・テレス(*Pyrenophora teres*)の水性胞子懸濁液を用いて接種した。次いで、試験植物を、20~24で相対大気湿度95~100%の温室内に配置した。6日後、病害の発生程度を葉の総面積に対する感染面積%と

50

して肉眼観察により測定した。

【0 1 1 1】

【表4】

表(I)の活性化合物	下記濃度(ppm)の活性化合物を含有する水性調製物を施用した後の葉の感染率(%)		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
No. I.-1 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ 0	0 20	50 100
No. I.-5 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ /	/ /	20 80
No. I.-6 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ 0	0 5	0 60
No. I.-7 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	15 100	30 100	80 100
No. I.-8 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	15 100	15 100	40 100
No. I.-9 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	0 100	0 100
No. I.-10 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	3 40	3 100	/ /
No. I.-11a (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	0 100	5 100
No. I.-11b (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	15 100	/ /
No. I.-12a (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	0 100	0 100
No. I.-12b (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	7 100	7 100
No. I.-13 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ /	/ /	20 60
No. I.-14 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ /	/ /	3 40
No. I.-19 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	30 80	/ /	/ /
No. I.-20 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 7	10 40	30 100

10

20

30

表(I)の活性化合物	下記濃度(ppm)の活性化合物を含有する水性調製物を施用した後の葉の感染率(%)		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
No. I. -22 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ 0 / 7	0 70 7 80	7 80
No. I. -23 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ / / /	/ 0 / 60	0 60
No. I. -27 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 0 7 90	0 3 90 100	3 100
No. I. -28 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	20 40 100 100	40 90 100 100	90 100
No. I. -31 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 3 80 80	3 40 80 100	40 100
No. I. -32 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 0 30 80	0 5 80 90	5 90
No. I. -44a (R)-アミン 比較 (S)-アミン	/ 7 / 30	7 60 30 100	60 100
未処理		100	

10

20

30

【0112】

使用例3：セプトリア・トリチシ (Septoria tritici) によるコムギのセプトリア葉枯病 (Septoria foliar blotch disease) に対する保護活性

ポット植えのコムギ(品種: Riband)の実生の葉に、10%の活性化合物と85%のシクロヘキサンノンと5%の乳化剤からつくった原液から調製しておいた活性化合物の水性調製物を流れ落ちるようになるまで噴霧した。噴霧による被覆が乾燥した24時間後、セプトリア・トリチシ (Septoria tritici) の水性胞子懸濁液を用いて前記葉に接種した。前記懸濁液には、1mL当たり 2.0×10^6 個の胞子が含まれていた。次いで、試験植物を、18~22で相対大気湿度がほぼ100%の温室内に配置した。2週間後、病害の発生程度を葉の総面積に対する感染面積%として肉眼観察により測定した。

【0113】

【表5】

表(I)の活性化合物	下記濃度(ppm)の活性化合物を含有する水性調製物を施用した後の葉の感染率(%)		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
No. I.-2 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 90	0 90	0 90
No. I.-4 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	3 90	15 100	20 100
No. I.-5 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	15 100	15 100	15 100
No. I.-7 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	15 90	30 90	70 90
No. I.-8 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	30 90	30 90	70 90
No. I.-14 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	15 70	15 70	15 90
No. I.-16 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	70 90	70 90	/ /
No. I.-17 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	10 90	10 90	10 90
No. I.-18 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	30 80	/ /	/ /
No. I.-19 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	10 90	10 90	50 90
No. I.-20 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	10 90	10 90	10 90
No. I.-25 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	0 100	0 100
No. I.-26 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	0 100	0 100	3 100
No. I.-44a (R)-アミン 比較 (S)-アミン	7 100	7 100	60 100
No. I.-44b (R)-アミン 比較 (S)-アミン	10 80	10 80	30 80
未処理		100	

10

20

30

40

【0114】

使用例4：ブルメリア・グラミニス分化型トリチシ(*Blumeria graminis forma specialis tritici*)によるコムギのうどんこ病に対する活性

ポット植えのコムギ(品種:Kanzler)の実生の葉に、10%の活性化合物と85%のシクロヘキサンと5%の乳化剤からつくった原液から調製しておいた活性化合物の水性調製物を流れ落ちるようになるまで噴霧し、噴霧による被覆が乾燥した24時間後、コムギのうどんこ病菌(ブルメリア・グラミニス分化型トリチシ(*Blumeria graminis forma specialis tritici*))の胞子を振りかけた。次いで、試験植物を、20~24で相対大気湿度60~90%の温室内に配置した。7日後、うどんこ病の発生程度を葉の総面積に対する感染面積%として肉眼観察により測定した。

【0115】

【表6】

表(I)の活性化合物		下記濃度(ppm)の活性化合物を含有する水性調製物を施用した後の葉の感染率(%)		
		250 ppm	63 ppm	16 ppm
No. I.-2 比較	(R)-アミン (S)-アミン	40 100	40 100	/ /
No. I.-4 比較	(R)-アミン (S)-アミン	60 100	60 100	80 100
No. I.-5 比較	(R)-アミン (S)-アミン	20 100	40 100	40 100
No. I.-6 比較	(R)-アミン (S)-アミン	40 90	50 90	/ /
No. I.-7 比較	(R)-アミン (S)-アミン	60 100	/ /	/ /
No. I.-10 比較	(R)-アミン (S)-アミン	15 100	60 100	/ /
No. I.-11a 比較	(R)-アミン (S)-アミン	5 60	7 60	7 80
No. I.-11b 比較	(R)-アミン (S)-アミン	30 60	30 60	/ /
No. I.-12a 比較	(R)-アミン (S)-アミン	7 100	7 100	7 100
No. I.-12b 比較	(R)-アミン (S)-アミン	60 100	60 100	60 100
No. I.-13 比較	(R)-アミン (S)-アミン	/ /	40 60	60 100
No. I.-14 比較	(R)-アミン (S)-アミン	20 80	30 80	30 100
No. I.-15 比較	(R)-アミン (S)-アミン	3 40	7 80	7 90
No. I.-16 比較	(R)-アミン (S)-アミン	20 100	40 100	40 100
No. I.-17 比較	(R)-アミン (S)-アミン	60 100	60 100	60 100
No. I.-19 比較	(R)-アミン (S)-アミン	7 30	7 30	/ /
No. I.-20 比較	(R)-アミン (S)-アミン	5 40	20 40	30 80
No. I.-22 比較	(R)-アミン (S)-アミン	3 70	3 70	5 80

10

20

30

表(I)の活性化合物	下記濃度(ppm)の活性化合物を含有する水性調製物を施用した後の葉の感染率(%)		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
No. I. -23 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	3 40	5 60	15 60
No. I. -24 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	3 15	5 60	10 60
No. I. -31 (R)-アミン 比較 (S)-アミン	5 15	7 50	15 50
No. I. -44a (R)-アミン 比較 (S)-アミン	30 100	30 100	50 100
未処理		100	

上記実験の全ての事例において、(S)-エナンチオマーに比較して、(R)-エナンチオマーの方が著しく良好な活性を示している。

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/38565 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C07D 487/00

[DE/DE]; C 2,19, 68159 Mannheim (DE); SCHÄFER, Peter [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67308 Ottersheim (DE); SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE); AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE); STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE); LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Hambach (DE); STIERL, Reinhard [DE/DE]; Ginterstrasse 17, 67112 Mitterstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12977

[DE/DE]; SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE); AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE); STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE); LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Hambach (DE); STIERL, Reinhard [DE/DE]; Ginterstrasse 17, 67112 Mitterstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. November 2001 (09.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutschsch

[DE/DE]; SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE); AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE); STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE); LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Hambach (DE); STIERL, Reinhard [DE/DE]; Ginterstrasse 17, 67112 Mitterstadt (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutschsch

[DE/DE]; SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE); AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE); STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE); LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Hambach (DE); STIERL, Reinhard [DE/DE]; Ginterstrasse 17, 67112 Mitterstadt (DE).

(30) Angaben zur Priorität:

100 56 101.2 13. November 2000 (13.11.2000) DE

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(72) Erfinder: und

(75) Erfünder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [ES/DE]; Mühlweg 47, 67117 Limburgerhof (DE); DITRICH, Klaus [DE/DE]; Hermann-Sinsheimer-Weg 11, 67161 Gönningen (DE); SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarkromenade 20, 68167 Mannheim (DE); CULLMANN, Oliver [DE/DE]; Ortsstrasse 34, 64646 Heppenheim (DE); GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestrasse 21, 56288 Kastellaun (DE); GRAMMENOS, Wassilios [GR/DE]; Borsigstrasse 5, 67063 Ludwigshafen (DE); MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Gauss-Strasse 21, 67227 Frankenthal (DE); GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hochhaussen 18, 67157 Wachenheim (DE); GYPSER, Andreas [DE/DE]; B 4, 4, 68159 Mannheim (DE); RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Strasse 24, 67063 Ludwigshafen (DE); ROSE, Ingo

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(85) Veröffentlichung: — ohne internationales Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichten nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 7-(R)-AMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINES, THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME FOR COMBATING PHYTOPATHOGENIC FUNGI

(54) Bezeichnung: 7-(R)-AMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON PFLANZENPATHOGENEN PILZEN

WO 02/38565 A2

(57) Abstract: The invention relates to 7-(R)-aminotriazolopyrimidines of formula (I), in which the substituents and index have the following definitions: R¹ represents hydrogen or methyl; R² represents methyl; R³ represents C₂-C₁₀ alkyl, C₁-C₄ alkoxyethyl, or C₅-C₁₀ cycloalkyl; R⁴ represents halogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ alkoxy; n represents a number between 1 and 5; Y represents halogen, cyano, C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ alkoxy, whereby * is a chirality centre with an R-configuration. The invention also relates to a method for producing said compounds, to agents containing the compounds and to the use thereof for combating harmful fungi.(57) Zusammenfassung: 7-(R)-aminotriazolopyrimidine der Formel (I), in der die Substituenten und der Index die folgenden Bedeutungen haben: R¹: Wasserstoff oder Methyl; R²: Methyl; R³: C₂-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyethyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl; R⁴: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy; n: eine Zahl von 1 bis 5; Y: Halogen, Cyan, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy; wobei * ein Chiralitätszentrum in R-Konfiguration ist. Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

WO 02/38565 A2

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

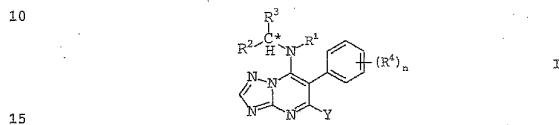
WO 02/38565

PCT/EP01/12977

7-(R)-amino-triazolopyrimidine, deren Herstellung und Verwendung
zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft 7-(R)-amino-triazolopyrimidine der For-
mel I



in der die Substituenten und der Index die folgenden Bedeutungen
haben:

20 R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² Methyl;

R³ C₂-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyethyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl;

25 R⁴ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

n eine Zahl von 1 bis 5;

30 Y Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

wobei * ein Chiralitätszentrum in R-Konfiguration ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung
35 der Verbindungen der Formel I, Mittel zur Bekämpfung von pflan-
zenpathogenen Pilzen, welche die Verbindungen I-enthalten, und
die Verwendung der Verbindungen I zur Bekämpfung von pflanzenpa-
thogenen Pilzen.

40 Aus WO-A 98/46607 sind racemische 5-Chlor-7-amino-6-(2,4,6-tri-
fluorophenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine bekannt. Weiterhin
wird auf Seite 7, Absätze 1 und 2 der WO-A 98/46607 ganz allge-
mein erwähnt, daß bei Verbindungen mit einem chiralen Aminteil,
die jeweiligen S-Enantiomeren besonders interessante fungizide Bi-
45 genschaften aufweisen würden.

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

2

Aus WO-A 98/46608 sind racemische 5-Halogen-7-(fluoralkyl)amino-6-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine bekannt, wobei das α -C-Atom des 7-(Fluoralkyl)aminoteils chiral ist und eine CF_3 -Gruppe trägt. In dieser Schrift wird gelehrt, daß die jeweili-
gen S-Enantiomeren besonders interessante fungizide Eigenschaften aufweisen würden.

Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu-
grunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbrei-
ten Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst
wird mit Verbindungen, welche in 7-Stellung einen halogenfreien
Aminorest tragen, der R-Konfiguration aufweist.

15 Die vorstehend aufgeführten Bedeutungen stellen Sammelbegriffe
für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder
dar. Sämtliche Kohlenstoffketten können geradkettig oder ver-
zweigt sein. Halogenierte Substituenten tragen vorzugsweise 1 bis
20 5 gleiche oder verschiedene Halogenatome.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der
Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsen-
tativ für die folgenden Substituenten stehen:

25 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasser-
stoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B.
30 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-
propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methyl-
butyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl,
1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl,
1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl,
35 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl,
2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethyl-
butyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethyl-
propyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

40 Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein
Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasser-
stoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer
45 Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkenyl wie
Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl,

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

3

2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl,
 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl,
 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butene,
 3-Methyl-1-butene, 1-Methyl-2-butene, 2-Methyl-2-butene,
 5 3-Methyl-2-butene, 1-Methyl-3-butene, 2-Methyl-3-butene, 3-Me-
 thyl-3-butene, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl,
 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-
 propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl,
 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl,
 10 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,
 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl,
 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,
 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl,
 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butene, 1,1-Dimethyl-3-but-
 15 nyl, 1,2-Dimethyl-1-butene, 1,2-Dimethyl-2-butene, 1,2-Dime-
 thyl-3-butene, 1,3-Dimethyl-1-butene, 1,3-Dimethyl-2-butene,
 1,3-Dimethyl-3-butene, 2,2-Dimethyl-3-butene, 2,3-Dimethyl-1-
 butene, 2,3-Dimethyl-2-butene, 2,3-Dimethyl-3-butene, 3,3-Di-
 methyl-1-butene, 3,3-Dimethyl-2-butene, 1-Ethyl-1-butene,
 20 1-Ethyl-2-butene, 1-Ethyl-3-butene, 2-Ethyl-1-butene, 2-Eth-
 yl-2-butene, 2-Ethyl-3-butene, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,
 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und
 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

25 Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen
 mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifach-
 bindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie
 Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl,
 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl,
 30 4-Pentinyl, 1-Methyl-1-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-
 butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-
 propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl,
 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl,
 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl,
 35 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl,
 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-
 butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Eth-
 yl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-
 1-methyl-2-propinyl;

40 Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen
 mit 3 bis 10 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie
 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und
 Cyclooctyl;

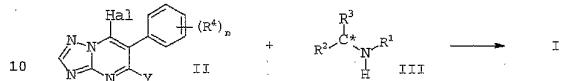
45

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

4

Die Verbindungen I lassen sich vorzugsweise durch Umsetzung eines 7-Halogenotriazolopyrimidins der allgemeinen Formel II, in der die Substituenten R⁴ und Y sowie der Index n die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, mit (R)-konfigurierten Aminen der Formel 5 III gewinnen.



Die Umsetzung der Verbindung II mit (R)-konfigurierten Aminen der Formel III erfolgt beispielsweise in einem inerten Lösungs- oder 15 Verdünnungsmittel, wie einem Chlorkohlenwasserstoff (insbesondere Dichlormethan, Trichlormethan), Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, einem aromatischen Kohlenwasserstoff (insbesondere Toluol oder Chlorbenzol) oder einem Ether (insbesondere Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan 20 oder Dioxan).

In der Regel wird die Reaktion unter Verwendung einer Basen (beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder insbesondere eines 25 tertiären Amins) durchgeführt. Als besonders geeignet haben sich tertiäre Amine wie Triethylamin, Ethyldiisopropylamin oder Diazabicycloundecen erwiesen. Die Basen werden im Allgemeinen äquimolar oder im Überschuss verwendet. Außerdem kann es vorteilhaft sein, eine katalytische Menge eines Kronen-ethers (beispielsweise 30 18-Krone-6 oder 15-Krone-5) zuzusetzen.

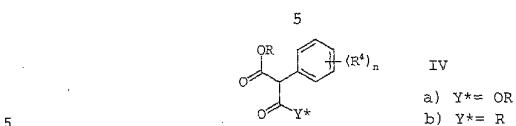
Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 10 bis 35°C. Beispielsweise kann die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

35 Zur Isolierung und Reinigung der erfundungsgemäßen Verbindungen können übliche Methoden wie Extraktion, Chromatographie oder Umkristallisation herangezogen werden.

40 Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten 7-Halogenotriazolopyrimidine II sind aus der Literatur bekannt oder können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden [vgl. WO-A 98/46607; EP-A 550 113]. Sie werden üblicherweise durch Umsetzung von 3-Amino-1,2,4-triazol mit 2-Phenylmalonestern bzw. 45 2-Phenylacetessigestern der Formel IV,

WO 02/38565

PCT/EP01/12977



in der der R^4 und der Index n die für Formel I gegebene Bedeutung haben und R für C₁-C₄-Alkyl steht, hergestellt. Ausgehend von 2-Phenylmalonestern (IVa) lassen sich auf diese Weise 5,7-Dihydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine und mit den Diketonen IVb werden 10 die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IVb mit R=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IV wird in EP-A 10 02 788 beschrieben.

Die so erhaltenen 5,7-Dihydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine und 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungsmittelein zu den 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel II umgesetzt. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt 25 werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

Die Herstellung der Verbindungen I, bei denen Y Alkyl bedeutet, kann auch nach der in US-A 5,994,360 beschriebenen Weise - ausgehend von 5,7-Dichloro-6-phenyltriazolopyrimidinen, Chlor/Amin-Austausch in 7-Position und Substitution des Chlors durch einen Malonsäurerest mit anschließender Decarboxylierung - erfolgen.

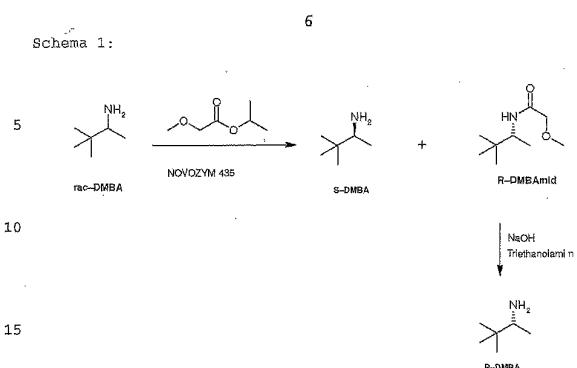
Verbindungen I, bei denen Y Methoxy bedeutet, lassen sich vor- 35 teilhaft erweise nach dem in WO-A 99/41255 beschriebenen Verfahren - ausgehend von 5,7-Dichloro-6-phenyltriazolopyrimidinen, Chlor/Amin-Austausch in 7-Position und Substitution von Chlor durch Methanolat - herstellen.

40 Die Herstellung der R-konfigurierten Amine III lässt sich wie anhand von (R)-3,3-Dimethyl-but-2-amin (R-DMBA) vorteilhaft auf dem in Schema 1 dargestellten Weg herstellen.

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

Schema 1:



Die o.g. Synthese geht von racemischem 3,3-Dimethyl-but-2-amin 20 (rac-DMBA) aus, das - wie in J. Am. Chem. Soc., 1939(61), S.3500 bzw. J. Am. Chem. Soc., 1941(63), S.3135 beschrieben - zugänglich ist. Die Racematspaltung wird nach dem in WO-A 95/08636 und WO-A 97/10201 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dieses Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

- 25 1) racemisches 3,3-Dimethylbut-2-ylamin wird mit einem Ester, dessen Säurekomponente ein Fluor-, Stickstoff- oder Sauerstoff- oder Schwefelatom in Nachbarschaft des Carbonylkohlenstoffatoms trägt, in Gegenwart einer Hydrolase enantioselektiv acyliert,
- 2) das Gemisch aus (S)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin (S-DMBA) und acyliertem (R)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin (R-DMBAmid) wird anschließend getrennt und
- 35 3) das acyierte (R)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin einer Amidspaltung unterzogen.

In den Schriften WO-A 95/08636 und WO-A 97/10201 werden für die 40 Racematspaltung besonders geeignete Ester und Hydrolasen im einzelnen aufgeführt, sodaß an dieser Stelle auf eine ausführliche Darstellung verzichtet werden kann.

Als Hydrolasen werden vorzugsweise Proteasen und insbesondere Lipasen verwendet. Besonders geeignet sind Lipasen aus *Pseudomonas*, z.B. Amano P oder die Lipase aus *Pseudomonas* spec. DSM 8246. Weitere besonders gut geeignete Hydrolasen sind die von Novo Nordisk

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

7

(Enzym Toolbox) erhältlichen Enzyme, insbesondere die Lipasen SP 523, SP 524, SP 525, SP 526 und Novozym® 435.

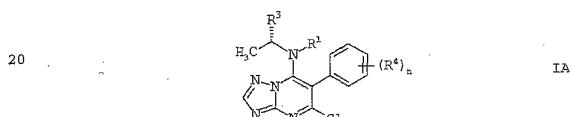
Das verwendete Enzym kann in nativer oder in immobilisierter Form 5 eingesetzt werden.

Amine der Formel III sind entweder kommerziell erhältlich oder über Racematspaltung wie in Schema I skizziert zugänglich.

10 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R¹ für Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² für Methyl steht.

15 Daneben werden auch Verbindungen der Formel IA bevorzugt:



25 In Formel IA haben R¹, R³ und (R⁴)_n die für Formel I gegebene Bedeutung.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I und IA, in denen R³ für Ethyl, iso-Propyl oder tert.Butyl, insbesondere für tert.Butyl 30 steht.

Verbindungen der Formel I werden bevorzugt, in denen n den Wert 2 oder 3, insbesondere 3 hat.

35 Vorzugsweise haben die Substituenten und Index n in der Formel I folgende Bedeutung:

R⁴ Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy, insbesondere Fluor;

40 n die Zahl 2 oder 3, insbesondere die Zahl 3;

Y Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy, insbesondere Chlor;

Hinsichtlich (R⁴)_n sind die folgenden Substituentenkombinationen 45 besonders bevorzugt:

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

8

2,6-Difluor;
 2-Chlor, 6-Fluor;
 2,6-Dichlor;
 2-Methyl-4-fluor;
 5 2-Methyl-6-fluor;
 2,4,6-Trifluor;
 2,6-Difluor-4-methyl; 2,6-Difluor-4-methoxy;
 Pentafluor.

10 Insbesondere bevorzugt ist die Verbindung (R)-5-Chloro-7-(3,3-di-methylbut-2-yl)amino-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin.

15 Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

20

Tabelle 1
 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für Ethyl steht und die Kombination der Reste (R⁴)_n für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 2
 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für iso-Propyl steht und die Kombination der Reste (R⁴)_n für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 3
 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für tert-Butyl steht und die Kombination der Reste (R⁴)_n für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 4
 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für n-Propyl steht und die Kombination der Reste (R⁴)_n für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 5
 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für n-Butyl steht und die Kombination der Reste (R⁴)_n für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

Tabelle 6
 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für

n-Pentyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

5 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für n-Hexyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

10 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für n-Heptyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

15 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für n-Octyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

20 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für n-Nonyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 11

25 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für iso-Butyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

30 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für Cyclopropyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 13

35 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für Cyclohexyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

40 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Wasserstoff, R³ für Methoxymethyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

45 Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Methyl, R³ für Ethyl steht und die Kombination der Reste $(R^4)_n$ für eine Verbindung je-

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

10

weils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

Verbindungen der Formel IA, in denen R¹ für Methyl, R³ für n-Hexyl steht und die Kombination der Reste (R⁴)_n für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

	Nr.	(R ⁴) _n
10	A-1	2-Cl-6-F
	A-2	2,6-F ₂
	A-3	2,6-Cl ₂
15	A-4	2-CH ₃ -6-F
	A-5	2,4,6-F ₃
	A-6	2,6-F ₂ -4-OCH ₃
	A-7	F ₅
	A-8	2-CH ₃ -4-F
20	A-9	2-CF ₃
	A-10	2-OCH ₃ -6-F
	A-11	2-OCH ₃ -4,6-F ₂

25 Die neuen Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidio-myceten, aus und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden. Sie besitzen zum Teil bemerkenswert hohe systemische Beweglichkeit und Wirksamkeit nach Boden- und insbesondere auch nach Blattapplikation.

30 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

40 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Alternaria-Arten, Podosphaera-Arten, Sclerotinia-Arten, Phytoplasma canker an Gemüse und Obst,
- 45 • Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- Corynespora cassiicola an Gurken,

11

- *Colletotrichum*-Arten an Obst und Gemüse,
- *Diplodcarpon rosae* an Rosen,
- *Elsinoe fawcetti* und *Diaporthe citri* an Citrus-Früchten,
- *Sphaerotheca*-Arten an Kürbisgewächsen, Erdbeeren und Rosen,
- 5 • *Cercospora*-Arten an Erdnüssen, Zuckerrüben und Auberginen,
- *Erysiphe cichoracearum* an Kürbisgewächsen,
- *Leveillula taurica* an Paprika, Tomaten und Auberginen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Äpfeln und japanischer Aprikose,
- 10 • *Phyllactinia kakicola*, *Gloesporium kaki*, an japanischer Aprikose,
- *Gymnosporangium yamadae*, *Leptothyrium pomi*, *Podosphaera leucotricha* und *Gloedes pomigena* an Äpfeln,
- *Cladosporium carpophilum* an Birnen und japanischer Aprikose,
- 15 • *Phomopsis*-Arten an Birnen,
- *Phytophthora*-Arten an Citrusfrüchten, Kartoffeln, Zwiebeln, insbesondere *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- 20 • *Glomerella cingulata* an Tee,
- *Drechslera*- und *Bipolaris*-Arten an Getreide und Reis,
- *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Personospora*-Arten an Zwiebeln, Spinat und Chrysantemen,
- *Phaeoisariopsis vitis* und *Sphaeloma ampelina* an Grapefruits,
25 • *Pseudocercosporella herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten und *Typhula*-Arten an Getreide und Rasen,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
30 • *Stagonospora nodorum* und *Septoria tritici* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

35 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

40 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdböden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze

45 erfolgen.

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

12

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je 5 nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm 10 Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im 15 Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, 20 Pulver, Pasten und Granulat. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

25 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs- 30 lösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür in wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylool), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Was- 35 ser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kiesel säure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergier- 40 mittel wie Lignin-Sulfitablauen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäure, Phenolsulfinsäure, Dibutylnaphthalinsulfinsäure, Alkylarylsulfonäte, Al- 45 kylysulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfonierte

13

Naphthalin und Naphthalinderivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenol-5 polyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylipolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fetalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfatblaugen und Methylcellulose in Betracht.

10

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, 15 aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylool, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. 20 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen 25 Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerde, 30 wie Silicagel, Kieselgsäuren, Kieselgele, Silikate, Talcum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nusschalenmehl, Celulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. 40 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

14

Beispiele für Formulierungen sind:

- I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kiesel-säuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kiesel-säuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylool, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monooethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-al-pha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablange und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kiesel-säuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

15

Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

5 VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Disobutynaphthalin-u-sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-sulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pul-verförmigem Kieselsgäuregel gut vermischt und in einer Ham-10 mermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

IX. 10 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung werden in 15 63 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 27 Gew.-Teilen Dispergiermittel (beispielsweise eine Mischung aus 50 Gew.-Teilen des Anlage-rungsprodukts von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 50 Gew.-Teilen des Anlagerungsprodukts von 40 Mol Ethy-20 lenoxid an 1 Mol Ricinusöl) gelöst. Die Stammlösung wird anschließend durch Verteilen in Wasser auf die gewünschte Kon-zentration verdünnt, z.B. auf eine Konzentration im Bereich von 1 bis 100 ppm.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen 25 oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von di-rekt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Disper-sionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streu-mitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Ver-streuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen rich-30 ten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirk-stoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten 35 oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zu-satz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. 40 Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

45 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zu-bereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%. Häufig reichen be-

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

16

reits geringe Wirkstoffmengen an Verbindung I in der anwendungsfertigen Zubereitung aus, z.B. 2 bis 200 ppm. Ebenso sind anwendungsfertige Zubereitungen mit Wirkstoffkonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 1 % bevorzugt.

5

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

10

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfundungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die erfundungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

25 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfundungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridi-methyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylen-30 bisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylenamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-35 bis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Bu-tyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäu-re-di-isopropylester;
- 40 • heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Di-chlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphi-nyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachi-non, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaninsäuremethylester, 2-Methoxycarbonyl-amino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Rhiazol-
- 45

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

17

- yl-(4)-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethyliobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzo1, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methylfuran-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-anilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoësäure-anilid, 2-Iod-benzoësäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylibis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formanid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxymethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,

30 (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

35 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

 - Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-toylxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-(6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy)-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-[2-[2-trifluoromethylpyridyl-6]oxymethyl-phenyl]3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-[2-[1-(3-trifluoromethylphenyl)-ethylideneaminoxy-methyl]-phenyl]-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl)phenyl)-N-methoxy-carbamat,

40 45 • Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

18

- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
- Zinntsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid, 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
- 5 sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alanin-methylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-di-oxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylyhdantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pen-tyl]-1B-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-(bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid,
- 10 25 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methylbenzamid.

Synthese der Vorstufe

30 Herstellung von (R)-3,3-Dimethyl-2-butylamin
(die Synthese erfolgte gemäß Schema 1 auf S. 5, der Beschreibung)

a) Racematspaltung

280 g (2,75 mol) racemisches 3,3-Dimethyl-2-butylamin wurden vor-
35 gelegt, auf ca. 15°C gekühlt und mit 187 g (1,42 mol) Methoxyes-
sigsäure-iso-Propylester versetzt. Anschließend gab man 3 g Novo-
zym® 435 (= Lipase aus *Candida antarctica*) zu und rührte 2 Tage
bei 25-30°C nach. Danach betrug die optische Reinheit des
(S)-3,3-Dimethyl-2-butylamins (S-DMBA) 97% ee und die des gebil-
deten N-(3,3-Dimethyl-2-butyl)- α -methoxyacetamids (R-DMBAmide)
99,3% ee (Umsatz: 49,4 %). Der Katalysator wurde abgesaugt und
zweimal mit je 30 ml iso-Propanol nachgewaschen. Die vereinten
Filtrate wurden über einen Dünnschichtverdampfer destillativ ge-
trennt. Bei einem Kopfdruck von 50 mbar und einer Manteltempera-
tur von 140°C ging über Kopf ein Gemisch aus iso-Propanol und
S-DMBA mit einer Siedetemperatur von 45°C über. Der schwerflüch-
tige Sumpf bestand aus R-DMBAmide und unumgesetztem Acylierungs-

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

19

mittel, Methoxyessigsäure-iso-Propylester. Diese schwerflüchtige Mischung wurde nochmals über den Dünnpfilmverdampfer gegeben. Nun wurde eine Manteltemperatur von 140°C und ein Kopfdruck von 35 mbar eingestellt. Über Kopf ging bei 60°C das unumgesetzte Acrylief-
5 rungsmittel, Methoxyessigsäure-iso-Propylester, über. Der schwer-
flüchtige Sumpf bestand aus reinem R-DMBAmid (ee: 99.3 %), Aus-
beute: 249 g (94%).

b) Amidspaltung und Reindestillation:

10 190 g (1,1 mol) R-DMBAmid wurde mit 100 g Triethanolamin verdünnt und unter Rühren auf 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von zwei Stunden 150 g 50 %ige Natronlauge und danach 100 g Wasser zugefahren. Das gebildete (R)-3,3-Dimethyl-2-butylamin (R-DMBA) destillierte als Azeotrop mit Wasser ab (Kopftempe-
15 ratur: 84-86°C). Der Rücklauf wurde über einen Phasenscheider ge-
führt und das als Oberphase abgeschiedene wässrige Amin ausgetra-
gen. Die Unterphase (Wasser) wurde wieder in den Reaktionskolben zurückgeführt. Man kochte aus, bis die Kopftemperatur für 6 Stun-
den über 95°C blieb. Das abgeschiedene wässrige Amin (Wassergehalt:
20 45%) wurde mit 100 ml n-Hexan versetzt und die Mischung zum Rück-
fluss erhitzt. Bei einer Kopftemperatur von 61°C destillierte ein Heteroazeotrop bestehend aus n-Hexan und Wasser. Das Azeotrop wurde bei totalem Rücklauf über einen Phasenscheider geführt und die wässrige Unterphase abgetrennt. Die Oberphase lief in den De-
25 stillationskolben zurück. Als alles Wasser ausgekreist war, stieg die Kopftemperatur auf 69°C. Mit einem Rücklauf-Ablaufverhältnis von 5:1 wurde der Schlepper n-Hexan abdestilliert. Als die Tempe-
ratur auf 71°C anstieg, wurde das Rücklauf-Ablaufverhältnis auf 10:1 erhöht und bis zu einer Kopftemperatur von 103°C eine Zwi-
30 schenfraktion genommen. Das Reinformprodukt destillierte bei 103°C. Man erhielt 105 g (99%) Produkt als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 0.85 ppm (s, 9 H), 1.00 ppm (d, J = 7 Hz, 3 H), 1.25 ppm (s, breit, 2H), 2.60 ppm (q, J = 7 Hz, 1 H).

35 Herstellung von 5,7-Dihydroxy-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Ein Gemisch aus 22 mmol 2-(2,4,6-Trifluorophenyl)malonsäurediethy-
40 lester, 24 mmol Triethylamin und 22 mmol 3-Amino-1,2,4-triazol wurde unter Rühren 6 Stunden auf 180°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 50°C abgekühlt, mit einer Lösung von 2,2 g Natriumhydroxid in 25 ml Wasser versetzt und für 30 Minuten ge-
45 rührt. Die wässrige Phase wurde mit Ether gewaschen und dann mit konz. Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene farblose Festkörper wurde abfiltriert, mit Wasser und Diisopropylether gewaschen und

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

20

getrocknet. Die Ausbeute an der Titelverbindung betrug 85% (Smp.: 200-201°C).

Herstellung von 5,7-Dichloro-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-5 triazolo[1,5- α]pyrimidin

16 mmol 5,7-Dihydroxy-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo-[1,5- α]pyrimidin wurden in 20 ml Phosphoroxychlorid 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 100 ml Dichlormethan versetzt. Anschließend wurden 125 ml Wasser bei Temperaturen unter 40°C zugetropft. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Im Reaktionsgefäß verblieb ein 15 farbloser Festkörper in einer Ausbeute von 72 % (Smp. 125-126°C).

Synthese der Wirkstoffe

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

25 Beispiel 1

Herstellung von (R)-5-Chloro-7-(3,3-dimethylbut-2-yl)-amino-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5- α]pyrimidin

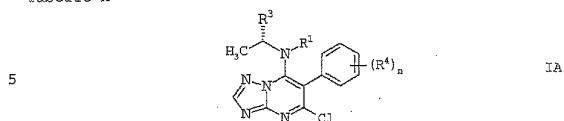
30 Eine Mischung aus 1,4 mmol (R)-3,3-Dimethylbut-2-butylamin, 1,4 mmol Triethylamin und 10 ml Dichlormethylamin wurde zu einer Mischung von 1,4 mmol 5,7-Dichloro-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5- α]pyrimidin in 30 ml Dichlormethan unter Rühren eingebracht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 16 Stunden bei 35 Raumtemperatur gerührt und schließlich mit 1 N Salzsäure und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel gereinigt. In 76% Ausbeute wurde die Titelverbindung in 40 Form von farblosen Kristallen erhalten (Smp.: 169-171°C).

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

21

Tabelle A



Nr.	R ¹	R ³	(R ⁴) _n	phys. Daten (schmp. [°C])
I-1	H	CH ₂ CH ₃	2-Cl-6-F	147
I-2	H	CH(CH ₃) ₂	2-Cl-6-F	145
I-3	H	C(CH ₃) ₃	2-Cl-6-F	191
I-4	H	CH ₂ CH ₃	2,6-F ₂	176
I-5	H	CH(CH ₃) ₂	2,6-F ₂	149
I-6	H	C(CH ₃) ₃	2,6-F ₂	175
I-7	H	CH ₂ CH ₃	2,6-Cl ₂	123
I-8	H	CH(CH ₃) ₂	2,6-Cl ₂	132
I-9	H	C(CH ₃) ₃	2,6-Cl ₂	216
I-10	H	CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -6-F	123
I-11	H	CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃ -6-F	116/132
I-12	H	C(CH ₃) ₃	2-CH ₃ -6-F	158/203
I-13	H	CH ₂ CH ₃	2,4,6-F ₃	87
I-14	H	CH(CH ₃) ₂	2,4,6-F ₃	87
I-15	H	C(CH ₃) ₃	2,4,6-F ₃	170
I-16	H	CH ₂ CH ₃	2,6-F ₂ -4-OCH ₃	129
I-17	H	CH(CH ₃) ₂	2,6-F ₂ -4-OCH ₃	141
I-18	H	C(CH ₃) ₃	2,6-F ₂ -4-OCH ₃	186
I-19	H	CH ₂ CH ₃	F ₅	99
I-20	H	CH(CH ₃) ₂	F ₅	152
I-21	H	C(CH ₃) ₃	F ₅	109
I-22	H	CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -4-F	124
I-23	H	CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃ -4-F	123
I-24	H	C(CH ₃) ₃	2-CH ₃ -4-F	154
I-25	H	CH(CH ₃) ₂	2-CF ₃	154
I-26	H	C(CH ₃) ₃	2-CF ₃	142
I-27	H	(CH ₂) ₃ CH ₃	2,4,6-F ₃	91
I-28	H	(CH ₂) ₄ CH ₃	2,4,6-F ₃	189
I-29	H	(CH ₂) ₅ CH ₃	2,4,6-F ₃	169
I-30	H	(CH ₂) ₆ CH ₃	2,4,6-F ₃	175
I-31	H	cyclohexyl	2,4,6-F ₃	145
I-32	H	CH ₂ OCH ₃	2,4,6-F ₃	97

Nr.	R ¹	R ³	(R ⁴) _n	phys. Daten (schmp. [°C])
I-33	H	CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -4-Cl	114
I-34	H	CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃ -4-Cl	130
I-35	H	C(CH ₃) ₃	2-CH ₃ -4-Cl	159
I-36	H	CH ₂ CH ₃	2-F-4-CH ₃	
I-37	H	CH(CH ₃) ₂	2-F-4-CH ₃	
I-38	H	C(CH ₃) ₃	2-F-4-CH ₃	
I-39	H	CH ₂ CH ₃	2-F-6-OCH ₃	
I-40	H	CH(CH ₃) ₂	2-F-6-OCH ₃	
I-41	H	C(CH ₃) ₃	2-F-6-OCH ₃	
I-42	H	CH ₂ CH ₃	2-Cl	110
I-43	H	CH(CH ₃) ₂	2-Cl	95/112
I-44	H	C(CH ₃) ₃	2-Cl	152/196

Aufgrund der chiralen 7-Aminogruppe und der gehinderten Rotation der 6-Phenylgruppe existieren bei unsymmetrischer Phenylsubstitution jeweils zwei Diastereomeren, die sich in den physikalischen Eigenschaften unterscheiden können.

Anwendungsbeispiele

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Allgemeine Bemerkungen zu den Anwendungsbeispielen 1 bis 4

In der WO-A 98/46607 sind einige der unten aufgeführten Verbindungen als Racemat beschrieben. Des Weiteren wird auf Seite 7, Absätze 1 und 2 insbesondere im Hinblick auf Verbindungen mit einer Haloalkylamin-Substitution in 7-Stellung die Bevorzugung der S-Enantiomere herausgestellt. Die vorliegenden Verbindungen weisen in 7-Stellung einen nicht halogenierten Alkylamin-Teil auf. In Analogie hätte man auch hier eine erhöhte Wirksamkeit der S-

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

23

Enantiomere erwartet. In den folgenden Versuchen wird jeweils das R-Enantiomer und das S-Enantiomer einander gegenübergestellt.

Anwendungsbeispiel 1 : Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost
5 verursacht durch *Puccinia recondita*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer 10 mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95%) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschlüche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon 15 und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, tropfnäß besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70% 20 relativ Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

20

Wirkstoff aus Tabelle I		% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung		
	250	63	16 ppm	
25	Nr. I.-1 (R)-Amin	0	3	5
	Vergleich (S)-Amin	15	20	60
	Nr. I.-2 (R)-Amin	5	5	15
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
30	I.-3 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	20 100	/	/
	Nr. I.-4 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	10 100	20 100	40 100
	Nr. I.-5 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	10 100	10 100	/
35	Nr. I.-7 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	40
		/	/	100
	Nr. I.-10 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15 100	40 100	60 100
40	Wirkstoff aus Tabelle I	% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung		
	250	63	16 ppm	
45	Nr. I.-11a (R)-Amin	5	5	80
	Vergleich (S)-Amin	30	60	100

24

Wirkstoff aus Tabelle I	% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung		
	250	63	16 ppm
5 Nr. I.-11b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	5 100	20 100	/ /
Nr. I.-13 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/ /	0 3	3 60
10 Nr. I.-14 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/ /	0 5	0 100
Nr. I.-15 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	0 100	0 100
15 Nr. I.-16 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/ /	0 5	7 100
Nr. I.-22 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	3 100	5 100	30 100
20 Nr. I.-23 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	0 100	3 100
Nr. I.-27 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	40 100	/ /	/ /
25 Nr. I.-32 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15 80	70 100	/ /
Nr. I.-42 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	5 15	20 60	30 100
Nr. I.-44a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	60 100	/ /	/ /
Unbehandelt		100	

Anwendungsbeispiel 2 : Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres*

30 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Igri" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10% Wirkstoff, 85% Cyclohexanon und 5% Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 35 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inkuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen 40 wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

25

Wirkstoff aus Tabelle I	%-Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirk- stoffauf- bereitung		
	250	63	16 ppm
5 Nr. I.-1 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	0 20	50 100
10 Nr. I.-5 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	20 80
15 Nr. I.-6 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	0 5	0 60
20 Nr. I.-7 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15 100	30 100	80 100
25 Nr. I.-8 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	15 100	15 100	40 100
30 Nr. I.-9 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	0 100	0 100
35 Nr. I.-10 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	3 40	3 100	/
40 Nr. I.-11a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	0 100	5 100
45 Nr. I.-11b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	15 100	/
Nr. I.-12a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	0 100	0 100
Nr. I.-12b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 100	7 100	7 100
Nr. I.-13 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	20 60
Nr. I.-14 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	3 40
Nr. I.-19 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	30 80	/	/
Nr. I.-20 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 7	10 40	30 100
Nr. I.-22 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	0 7	7 80
Nr. I.-23 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/	/	0 60
Nr. I.-27 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 7	0 90	3 100
Nr. I.-28 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	20 100	40 100	90 100
Nr. I.-31 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 80	3 80	40 100
Nr. I.-32 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	0 30	0 80	5 90

26

Wirkstoff aus Tabelle I	% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung		
	250	63	16 ppm
5 Nr. I.-44a (R)-Amin	/	7	60
Vergleich (S)-Amin	/	30	100
Unbehandelt		100	

Anwendungsbeispiel 3 : Protektive Wirksamkeit gegen die *Septoria*-Blattfleckenkrankheit des Weizens verursacht durch *Septoria tritici*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Riband" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden sie mit einer wässrigen Sporensuspension von *Septoria tritici* inkuliert. Die Suspension enthielt 2.0 x 10⁶ Sporen/ml. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 18 und 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit nahe 100 % aufgestellt. Nach 2 Wochen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Wirkstoff aus Tabelle I	% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung		
	250	63	16 ppm
25 Nr. I.-2 (R)-Amin	0	0	0
Vergleich (S)-Amin	90	90	90
30 Nr. I.-4 (R)-Amin	3	15	20
Vergleich (S)-Amin	90	100	100
Nr. I.-5 (R)-Amin	15	15	15
Vergleich (S)-Amin	100	100	100
35 Nr. I.-7 (R)-Amin	15	30	70
Vergleich (S)-Amin	90	90	90
Nr. I.-8 (R)-Amin	30	30	70
Vergleich (S)-Amin	90	90	90
40 Nr. I.-14 (R)-Amin	15	15	15
Vergleich (S)-Amin	70	70	90
Nr. I.-16 (R)-Amin	70	70	/
Vergleich (S)-Amin	90	90	/
45 Nr. I.-17 (R)-Amin	10	10	10
Vergleich (S)-Amin	90	90	90
Nr. I.-18 (R)-Amin	30	/	/
Vergleich (S)-Amin	80	/	/
Nr. I.-19 (R)-Amin	10	10	50
Vergleich (S)-Amin	90	90	90

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

27

Wirkstoff aus Tabelle I		% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung		
		250	63	16 ppm
5	Nr. I.-20 (R)-Amin	10	10	10
	Vergleich (S)-Amin	90	90	90
10	Nr. I.-25 (R)-Amin	0	0	0
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
15	Nr. I.-26 (R)-Amin	0	0	3
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
15	Nr. I.-44a (R)-Amin	7	7	60
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
15	Nr. I.-44b (R)-Amin	10	10	30
	Vergleich (S)-Amin	80	80	80
Unbehandelt			100	

Anwendungsbeispiel 4 : Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Blumeria graminis* forma *specialis tritici*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte 20 "Kanzler" wurden mit wärmiger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropffässer besprührt und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizennehltäus (*Blumeria graminis* forma *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Wirkstoff aus Tabelle I		% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung		
35		250	63	16 ppm
	Nr. I.-2 (R)-Amin	40	40	/
	Vergleich (S)-Amin	100	100	/
	Nr. I.-4 (R)-Amin	60	60	80
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
40	Nr. I.-5 (R)-Amin	20	40	40
	Vergleich (S)-Amin	100	100	100
	Nr. I.-6 (R)-Amin	40	50	/
	Vergleich (S)-Amin	90	90	/
	Nr. I.-7 (R)-Amin	60	/	/
	Vergleich (S)-Amin	100	/	/
45	Nr. I.-10 (R)-Amin	15	60	/
	Vergleich (S)-Amin	100	100	/

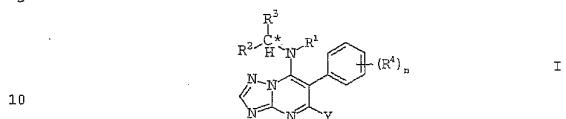
Wirkstoff aus Tabelle I	% -Befall der Blätter nach Applikation von ... ppm - haltiger wässriger Wirk- stoffauf- bereitung		
	250	63	16 ppm
5 Nr. I.-11a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	5 60	7 60	7 80
Nr. I.-11b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	30 60	30 60	/ /
Nr. I.-12a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	7 100	7 100	7 100
Nr. I.-12b (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	60 100	60 100	60 100
Nr. I.-13 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	/ /	40 60	60 100
15 Nr. I.-14 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	20 80	30 80	30 100
Nr. I.-15 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	3 40	7 80	7 90
Nr. I.-16 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	20 100	40 100	40 100
Nr. I.-17 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	60 100	60 100	60 100
Nr. I.-19 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	7 30	7 30	/ /
25 Nr. I.-20 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	5 40	20 40	30 80
Nr. I.-22 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	3 70	3 70	5 80
Nr. I.-23 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	3 40	5 60	15 60
30 Nr. I.-24 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	3 15	5 60	10 60
Nr. I.-31 (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	5 15	7 50	15 50
35 Nr. I.-44a (R)-Amin Vergleich (S)-Amin	30 100	30 100	50 100
Unbehandelt		100	

In den oben genannten Versuchen zeigt das R-Enantiomer in allen Fällen eine wesentlich bessere Wirksamkeit als das S-Enantiomer.

Patentansprüche

1. 7-(R)-amino-triazolopyrimidine der Formel I

5



I

10

in der die Substituenten und der Index die folgenden Bedeutungen haben:

15

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² Methyl;

20

R³ C₂-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-methyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl;

R⁴ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

n eine Zahl von 1 bis 5;

25

Y Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

wobei * ein Chiralitätszentrum in R-Konfiguration ist.

30 2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, wobei

R¹ Wasserstoff;

R³ C₂-C₁₀-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl; und

Y Chlor ist.

35 3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 2, wobei

R³ tert. Butyl oder Isopropyl ist.

40 4. Verbindungen der Formel I nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei (R⁴)_n die folgende Bedeutung hat:

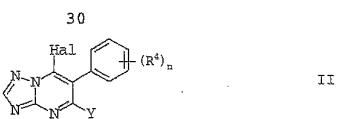
2,6-Difluor; 2-Chlor-6-Fluor; 2,6-Dichlor; 2-Methyl-4-fluor; 2-Methyl-6-fluor; 2,4,6-Trifluor; 2,6-Difluor-4-methyl; 2,6-Difluor-4-methoxy; Pentafluor.

45 5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein 7-Halogenotriazolopyrimidin der Formel II,

WO 02/38565

PCT/EP01/12977

5



10



15

in der die Substituenten R⁴ und Y sowie der Index n die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, mit einem (R)-konfiguriertem Amin der Formel III

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass (R)-3,3-Dimethylbut-2-ylamin oder (R)-3-Methylbut-2-ylamin eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass (R)-konfiguriertes Amin der Formel III hergestellt wird, indem man
- i) racemisches Amin III mit einem Ester, dessen Säurekomponente ein Fluor-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom in Nachbarschaft des Carbonylkohlenstoffatoms trägt, in Gegenwart einer Hydrolase enantioselektiv acyliert,
- ii) das Gemisch aus (S)-Amin III und acyliertem (R)-Amin III trennt und
- iii) das acyierte (R)-Amin III einer Amidspaltung unterzieht.
8. Fungizides Mittel, enthaltend feste und/oder flüssige Trägerstoffe und eine fungizid wirksame Menge wenigstens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
9. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, wobei man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatguter oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

25

30

35

40

45

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/038565 A3(51) Internationale Patentklassifikation*: C07D 487/04,
A01N 43/90

[DE/DE]; C 2,19, 68159 Mannheim (DE). SCHÄFER, Peter [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67308 Ottersheim (D). SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenhof 4, 67258 Hesheim (D). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (D). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Dommerbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (D). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Bilefelder Strasse 13, 67434 Hamm (D). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Gönserstrasse 17, 67112 Mutterstadt (D).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12977

(22) Internationales Anmelddatum:
9. November 2001 (09.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 56 101.2 13. November 2000 (13.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (D).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [ES/DE]; Mühlweg 47, 67117 Limburgerhof (D). DITRICH, Klaus [DE/DE]; Hermann-Sinsheimer-Weg 11, 67161 Gönheim (D). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarkommende 20, 68167 Mannheim (D). CULLMANN, Oliver [DE/DE]; Ortsstrasse 34, 64646 Heppenheim (D). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestrasse 21, 56288 Kastellaun (D). GRAMMENOS, Wassilios [GR/DE]; Borsigstrasse 3, 67063 Ludwigshafen (D). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, 67227 Frankenthal (D). GROTE, Thomas [DE/DE]; In Hohenhausen 18, 67157 Wachenheim (D). GVPSEK, Andreas [DE/DE]; B 4,4, 68159 Mannheim (D). RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Strasse 24, 67063 Ludwigshafen (D). ROSE, Ingo

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (D).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, L, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AI, BL, CH, CY, DE, DK, IS, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI-Patent (BP, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 9. Oktober 2003
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 7-(R)-AMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINUS, THI: PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME FOR COMBATING PHYTOPATHOGENIC FUNGI

(54) Bezeichnung: 7-(R)-AMINO-TRIAZOLOPYRIMIDIN, DERIN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON PFLANZENPATHOGENEN PILZEN

(57) Abstract: The invention relates to 7-(R)-aminotriazolopyrimidines of formula (I), in which the substituents and index have the following definitions: R¹ represents hydrogen or methyl; R² represents methyl; R³ represents C₁-C₁₀ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, methyl, or C₂-C₁₀ cycloalkyl; R⁴ represents halogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ alkoxy; n represents a number between 1 and 5; Y represents halogen, cyano, C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ alkoxy; whereby * is a chirality centre with an R-configuration. The invention also relates to a method for producing said compounds, to agents containing the compounds and to the use thereof for combating harmful fungi.(57) Zusammenfassung: 7-(R)-aminotriazolopyrimidine der Formel (I), in der die Substituenten und der Index die folgenden Bedeutungen haben: R¹ Wasserstoff oder Methyl; R² Methyl; R³ C₁-C₁₀ Alkyl, C₁-C₄ Alkoxy, Methyl, oder C₂-C₁₀ Cycloalkyl; R⁴ Halogen, C₁-C₄ Alkyl, C₁-C₄ Halooalkyl oder C₁-C₄ Alkoxy; n eine Zahl von 1 bis 5; Y Halogen, Cyan, C₁-C₄ Alkyl oder C₁-C₄ Alkoxy; wobei * ein Chiralitätszentrum in R-Konfiguration ist. Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

WO 02/038565 A3

WO 02/038565 A3

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP 01/12977
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C07D A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 945 453 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 September 1999 (29.09.99) Page 4, lines 42, 43; claims 1, 10; example 21	1-9
X	US 6 117 876 A (ALBERT GUIDO ET AL) 12 September 2000 (12.09.00) Column 4, lines 19-27; claims 1, 4; example 15	1-9
X	FR 2 784 381 A (AMERICAN CYANAMID CO) 14 April 2000 (14.04.00) Page 8, lines 1-4; claims 1, 11; example 10	1-9
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 29 January 2002 (29.01.02)	Date of mailing of the international search report 05 February 2002 (05.02.02)	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP 01/12977
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22 October 1998 (22.10.98) cited in the application page 7, lines 1-7; claims 1, 9; examples 14, 15, 23, 33, 38, 49 -----	1-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No PCT/EP 01/12977
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0945453	A 29-09-1999	AU 3098599 A AU 735730 B2 AU 6867198 A BG 103805 A BR 9808531 A BR 9909009 A CN 1302299 T EE 9900486 A EP 0975635 A1 EP 0945453 A1 EP 1066291 A1 HU 0001993 A2 HU 0101751 A2 JP 11322750 A JP 2001520650 T NO 994973 A PL 343176 A1 WO 9948893 A1 US 6284762 B1		18-10-1999 12-07-2001 11-11-1998 30-06-2000 23-05-2000 28-11-2000 04-07-2001 15-06-2000 02-02-2000 29-09-1999 10-01-2001 28-10-2000 28-10-2001 24-11-1999 30-10-2001 13-10-1999 30-07-2001 30-09-1999 04-09-2001
US 6117876	A 12-09-2000	NONE		
FR 2784381	A 14-04-2000	US 5985883 A FR 2784381 A1 JP 2000103790 A US 6242451 B1		16-11-1999 14-04-2000 11-04-2000 05-06-2001
WO 9846607	A 22-10-1998	AT 202779 T AU 6576898 A DE 69801048 D1 DK 975634 T3 EP 0975634 A1 ES 2160408 T3 WO 9846607 A1 ZA 9803055 A		15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 22-10-1998 11-10-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/12977
A. KLASSEPIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D487/04 A01N43/90		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 945 453 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. September 1999 (1999-09-29) Seite 4, Zeile 42,43; Ansprüche 1,10; Beispiel 21	1-9
X	US 6 117 876 A (ALBERT GUIDO ET AL) 12. September 2000 (2000-09-12) Spalte 4, Zeile 19-27; Ansprüche 1,4; Beispiel 15	1-9
X	FR 2 784 381 A (AMERICAN CYANAMID CO) 14. April 2000 (2000-04-14) Seite 8, Zeile 1-4; Ansprüche 1,11; Beispiel 10	1-9
	-----	-----
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, ohne dass sie als neu angesehen werden kann "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationale Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig er-schweren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll, oder die aus einem anderen bestimmten Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die auf einer minderlichen Offenbarung beruht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nicht dem internationale Anmeldedatum der Prioritätsanspruchsdokumente entspricht und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzip oder der ihr zugrundeliegenden Theorie beigetragen ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundensicherer Täglichkeit beruhend betrachtet werden "V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundensicherer Täglichkeit beruhend betrachtet werden, weil sie die Veröffentlichung eines anderen Dokumentes oder anderer Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachlegend ist "B" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses des Internationalen Recherche	Absendetermin des Internationalen Recherchenberichts	
29. Januar 2002	05/02/2002	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 6818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Samsam Bakhtiary, M	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/12977
C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 1-7; Ansprüche 1,9; Beispiele 14,15,23,33,38,49 ----	1-9

Formblatt PCT/ISA210 (Fortschreibung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu vernehmen nach der zur gleichen Patentanmeldung gerufenen

Internationales Aktenzeichen
PC 12977

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0945453	A	29-09-1999	AU 3098599 A AU 735730 B2 AU 6867198 A BG 103805 A BR 9808531 A BR 9909009 A CN 1302299 T EE 9900486 A EP 0975635 A1 EP 0945453 A1 EP 1066291 A1 HU 0001993 A2 HU 0101751 A2 JP 11322750 A JP 2001520650 T NO 994973 A PL 343176 A1 WO 9948893 A1 US 6284762 B1	18-10-1999 12-07-2001 11-11-1998 30-06-2000 23-05-2000 28-11-2000 04-07-2001 15-06-2000 02-02-2000 29-09-1999 10-01-2001 28-10-2000 28-10-2001 24-11-1999 30-10-2001 13-10-1999 30-07-2001 30-09-1999 04-09-2001
US 6117876	A	12-09-2000	KEINE	
FR 2784381	A	14-04-2000	US 5985883 A FR 2784381 A1 JP 2000103790 A US 6242451 B1	16-11-1999 14-04-2000 11-04-2000 05-06-2001
WO 9846607	A	22-10-1998	AT 202779 T AU 6576898 A DE 69801048 D1 DK 975634 T3 EP 0975634 A1 ES 2160408 T3 WO 9846607 A1 ZA 9803055 A	15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 22-10-1998 11-10-1999

Formblatt P07/SAZ10 (Anhang Patentfamilie) (Jul 1992)

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 M 7:00	C 0 7 M 7:00	

(81) 指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72) 発明者 ディトリッヒ, クラウス
ドイツ連邦共和国 6 7 1 6 1 ゲーンハイム, ハーマン ジンスシャイマー ヴェーク 1 1
(72) 発明者 ザウター, ヒューベルト
ドイツ連邦共和国 6 8 1 6 7 マンハイム, ネッカープロメナーデ 2 0
(72) 発明者 クールマン, オリヴァー
ドイツ連邦共和国 6 4 6 4 6 ヘッペンハイム, オルトシュトラーセ 3 4
(72) 発明者 ゲヴェール, マルクス
ドイツ連邦共和国 5 6 2 8 8 カステラウン, ゲーテシュトラーセ 2 1
(72) 発明者 グランメノス, ワシリオス
ドイツ連邦共和国 6 7 0 6 3 ルードヴィッヒスハーフェン, ボルズィッヒシュトラーセ 5
(72) 発明者 ミュラー, ベルンド
ドイツ連邦共和国 6 7 2 2 7 フランケンタール, ヤン - ガンス - シュトラーセ 2 1
(72) 発明者 グローテ, トーマス
ドイツ連邦共和国 6 7 1 5 7 ヴァッヘンハイム, イム ヘーエンハウゼン 1 8
(72) 発明者 ギプサー, アンドレアス
ドイツ連邦共和国 6 8 1 5 9 マンハイム, ベー 4 . 4
(72) 発明者 ラインハイマー, ヨアヒム
ドイツ連邦共和国 6 7 0 6 3 ルードヴィッヒスハーフェン, メルツィンガー シュトラーセ 2 4
(72) 発明者 ローゼ, インゴ
ドイツ連邦共和国 6 8 1 5 9 マンハイム, 1 9 , ツェ - 2
(72) 発明者 シェーファー, ペーター
ドイツ連邦共和国 6 7 3 0 8 オッタースハイム, レーマーシュトラーセ 1
(72) 発明者 シーヴェック, フランク
ドイツ連邦共和国 6 7 2 5 8 ヘスハイム, リンデンヴェーク 4
(72) 発明者 アーマン, エバーハルト
ドイツ連邦共和国 6 4 6 4 6 ヘッペンハイム, フォン - ガーゲルン - シュトラーセ 2
(72) 発明者 ストラトマン, ジーゲフリード
ドイツ連邦共和国 6 7 1 1 7 リンバーガーホフ, ドナースベルグシュトラーセ 9
(72) 発明者 ローレンツ, ギーゼラ
ドイツ連邦共和国 6 7 4 3 4 ハンバッハ, アーレンヴェーク 1 3
(72) 発明者 スティール, ラインハルト
ドイツ連邦共和国 6 7 1 1 2 ムッターシュタット, ギンスター・シュトラーセ 1 7
F ターム(参考) 4C050 AA01 BB06 CC08 EE04 FF05 GG04 HH01
4H006 AA02 AC83
4H011 AA03 BA05 BB09 BC07 BC19 DA15 DA16 DD03 DD04 DH03